

**Der Mechanismus
des Deuterium-Wasserstoff-Austauschs
mit Neopentan; Studien im
Feldionen-Massenspektrometer**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der

Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Hindennach

aus Herzogsweiler/Schwarzw.

1971

Der Mechanismus des Deuterium-Wasserstoff-Austauschs mit Neopentan; Studien im Feldionen-Massenspektrometer

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physik

der

Freien Universität Berlin



vorgelegt von

Peter Hindennach

aus Herzogsweiler/Schwarzw.

Berichter: Prof. Dr. J. Block

Prof. Dr. K.H. Lindenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 8.10.1971



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Der Deuterium-Wasserstoff-Austausch als Methode zum Studium katalytischer Oberflächenreaktionen	1
1.2 Bisherige Untersuchungen	2
1.2.1 Methan	2
1.2.2 Äthan	3
1.3 Deuterium-Wasserstoff-Austausch am Neopentan	3
2 Berechnung der Verteilung von Reaktionsprodukten	6
2.1 Einfachaustausch	7
2.2 Mehrfachaustausch	8
3 Mögliche Reaktionsmechanismen	10
3.1 Einpunktadsorption	10
3.2 Mehrpunktadsorption	11
4 Meßprinzip	12
4.1 Bisherige Meßverfahren	12
4.2 Das Feldionen-Massenspektrometer als analytisches Nachweisgerät	13
4.2.1 Ionisation in hohen elektrischen Feldern	13
4.2.2 Vor- und Nachteile	15
4.3 Das dynamische Meßprinzip	16
4.4 Die Feldionen-Spitze als Katalysator	16
4.5 Der Umhüllungsreaktor	18
5 Versuchsaufbau	20
5.1 Katalytische Reaktoren	20
5.1.1 Durchströmungsreaktor	20
5.1.2 Umhüllungsreaktor	21
5.2 Die Ionenquelle	22
5.3 Massenspektrometer	23
5.4 Strom- und Teilchennachweis	24
6 Versuchsbedingungen	26
6.1 Das Deuterium-Neopentan-Gemisch	26
6.2 Der Pd/SiO ₂ -Katalysator	27
6.3 Vorbehandlung der Katalysatoren	27
6.4 Bestimmung der Verweilzeit einer Neopentan-Molekel im Reaktor; Stoßzahl	28

	Seite
6.4.1 Durchströmungsreaktor	28
6.4.2 Umhüllungsreaktor	33
6.5 Ionisierung und Fragmentierung der Neopentan-Molekel	34
6.6 Feldionen-Massenspektren von Neopentan, n-Pentan und Isopentan	36
7 Meßergebnisse	42
7.1 Messungen am Durchströmungsreaktor	42
7.2 Messungen am Umhüllungsreaktor	43
8 Fehler und Korrekturen	44
8.1 Systematische Fehler	44
8.2 Statistische Fehler	45
8.3 Korrekturen	45
9 Auswertung	53
9.1 Durchströmungsreaktor	53
9.1.1 Produktverteilungen	53
9.1.2 Stoßausbeute	54
9.1.3 Aktivierungsenergie	55
9.2 Umhüllungsreaktor	56
9.2.1 Stoßausbeute	56
9.2.2 Aktivierungsenergie	56
10 Diskussion	58
11 Zusammenfassung	66
12 Literaturverzeichnis	67

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Der Deuterium-Wasserstoff-Austausch als Methode zum Studium katalytischer Oberflächenreaktionen

Sehr viele chemische Reaktionen laufen nur unter Mitwirkung eines Katalysators ab oder haben zumindest ohne Katalysator keinen merklichen Umsatz. Da der Katalysator selbst nicht am Umsatz beteiligt ist, erhebt sich die Frage nach dem Mechanismus, mit dem er auf die Reaktionen wirkt. Dieser kann nur darin bestehen, daß der Katalysator in einer bestimmten Phase der Reaktion mit einem oder mehreren Reaktionspartnern in Wechselwirkung tritt und dabei i. a. eine chemische Bindung eingeht. Das Studium solcher Bindungszustände ist eine der Hauptaufgaben der katalytischen Forschung.

Betrachtet man speziell den Fall eines Kohlenwasserstoffs sowie eine Metalloberfläche als Katalysator, so ist der Zwischenzustand hier ein Adsorptionszustand des Kohlenwasserstoffs am Metall, welcher durch vorheriges Aufbrechen einer oder mehrerer C-H-Bindungen entstanden ist. Gibt man als Reaktionspartner einen Überschuß von Deuteriumgas hinzu, so wird bei der Desorption des Kohlenwasserstoffs von der Metalloberfläche der größte Teil der freien Bindungen durch Deuterium abgesättigt.

Durch eine massenspektrometrische Analyse der so entstandenen Reaktionsprodukte lassen sich Rückschlüsse auf den vorherigen Bindungszustand ziehen. Von zentraler Bedeutung ist dabei die Frage, ob es sich um eine Einpunkt- oder Mehrpunktadsorption handelt, sowie, ob während eines Adsorptions-Desorptionsprozesses eine oder mehrere Austauschreaktionen stattfinden. Dies läßt sich mit Hilfe der Verteilung der Deuterierungsprodukte entscheiden. Dabei ist zu beachten, daß die zu untersuchenden Molekeln vor der Analyse möglichst wenige Adsorptions-Desorptionsschritte durchlaufen dürfen, denn durch Mehrfachreaktionen kann die in den Deuterierungsprodukten enthaltene Information wieder verlorengehen.

1.2 Bisherige Untersuchungen

Die ersten Untersuchungen über den Deuterium-Wasserstoff-Austausch an Kohlenwasserstoffen wurden bereits wenige Jahre nach der erstmaligen Verwendung von Deuterium für katalytische Zwecke (1933) gemacht. Morikawa et al)^{1,2,3} untersuchten die Systeme $C_2H_4 + D_2$; $C_2H_6 + D_2$; $C_3H_8 + D_2$ an einem Nickel-Kieselguhr-Katalysator. Farkas et al)^{4,5} führten außer an diesen Systemen noch an $n-C_4H_{10}$, $n-C_6H_{14}$ und $cyclo-C_6H_{12}$ Messungen mit einem Platin-Katalysator durch. Zu jener Zeit (1936) standen keine Massenspektrometer zur Analyse der Reaktionsprodukte zur Verfügung, die Abnahme der Deuteriumkonzentration und die entsprechende Zunahme der Wasserstoffkonzentration in den Reaktionsgasen wurde mittels thermischer Leitfähigkeitsänderungen gemessen, Deuterierungsprodukte wurden mit IR-Spektroskopie untersucht.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Epoche sind:

- 1) Der H-D-Austausch an Kohlenwasserstoffen verläuft sehr viel schneller als Crack-Reaktionen.
- 2) Der Austausch erfolgt nach Dissoziation.

Erst nach Einführung des Massenspektrometers in die Analysetechnik gelang es, wesentlich genauere Aussagen über Austauschreaktionen zu machen. Die am häufigsten untersuchten Kohlenwasserstoffe sind Methan, Äthan und Neopentan.

1.2.1 Methan

Die Austauschreaktion wurde durchgeführt an aufgedampften Nickel-Filmen)⁶, an einem Kobalt-Thorium Fischer-Tropsch-Katalysator)⁷, sowie an Filmen aus Rhodium, Platin, Palladium und Wolfram)⁸. Die wesentlichen Ergebnisse sind:

- 1) Alle vier Deutero-Methane treten als Anfangsprodukte auf.
- 2) Vergrößerung des Deuterium-Anteils in den Reaktionsgasen führt zu einer Verminderung der Produkte CH_2D_2 und CHD_3 . Dies deutet darauf hin, daß CH_3D und CD_4 die beiden Hauptanfangsprodukte sind.

Aus diesen Messungen folgern die Autoren, daß zwei Austauschmechanismen wirksam sind, ein Einfachaustausch, der zur Bildung von CH_3D führt, und ein Mehrfachaustausch mit den Produkten CD_4 und geringen Anteilen von CHD_3 und CH_2D_2 . Letzterer müßte notwendigerweise ein α - α -Austausch sein, d.h., zwei CH-Bindungen desselben Kohlenstoffs werden aufgebrochen.

1.2.2 Äthan

Untersuchungen wurden durchgeführt an Kobalt-Thorium-Katalysatoren)⁷ sowie hauptsächlich an Metall-Filmen durch Anderson und Kemball)⁹. Die Resultate sind:

- 1) Über einigen Metallen ist $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ das Hauptanfangsprodukt, die anderen Deutero-Äthane nehmen mit wachsender Deuteriumzahl stetig ab. Die mittlere Deuteriumzahl M (Kap. 2.1) in den Anfangsprodukten ist für Wolfram 1,30, Molybdän 1,16 und Tantal 1,15.
- 2) Palladium und Rhodium bilden C_2D_6 als Hauptanfangsprodukte, die weniger deuterierten Produkte nehmen stetig ab. Die mittlere Deuteriumzahl ist bei Palladium 4,8, bei Rhodium 5,0.
- 3) Andere Metalle ergeben Anfangsproduktverteilungen, die eine Kombination der Verteilungen von 1) und 2) darstellen. Es werden sowohl große Anteile von $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ als auch von C_2D_6 gebildet. Die mittlere Deuteriumzahl ist für Zirkon 2,3, für Chrom 2,5, für Vanadium 2,6 und für Platin 3,5.
- 4) Es wurde kein wesentlicher Temperatureinfluß auf die Anfangsverteilungen festgestellt mit Ausnahme von Nickel, welches ein anomales Verhalten zeigte.

Aufgrund der gemessenen Verteilungen wurde von den Autoren ein Mehrfachaustausch-Mechanismus angenommen, und zwar ein sogenannter α - β -Austausch. Das bedeutet, daß die Adsorption an der Katalysatoroberfläche an zwei benachbarten C-Atomen gleichzeitig erfolgt.

1.3 Deuterium-Wasserstoffaustausch am Neopentan

Besonderes Interesse erweckt haben seit langem Austauschreak-

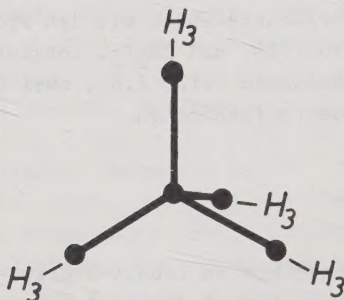


Abb. 1.1 Räumliche Struktur des Neopentan-Moleküls

tionen am Neopentan $C(CH_3)_4$. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß aufgrund der Struktur des Moleküls (Abb. 1.1) mehrere verschiedene Austauschmechanismen möglich sind:

- 1) Einfachaustausch. Eine C-H-Bindung einer Methylgruppe wird bei der Adsorption aufgebrochen, bei der Desorption wird ein Deuterium-Atom substituiert (α -Austausch).
- 2) Austausch von zwei oder aller drei H-Atome einer Methylgruppe während eines Adsorptions-Desorptions-Prozesses (α - α - bzw. α - α - α -Austausch).
- 3) Austausch von H-Atomen aus zwei oder drei Methylgruppen während eines Adsorptions-Desorptions-Prozesses (α - γ -Prozesse). α - β -Austausch ist aufgrund der Struktur des Moleküls nicht möglich.
- 4) Austausch aller H-Atome während eines Adsorptions-Desorptions-Prozesses. Modellmäßig läßt sich dies so verstehen, daß das Molekül wie ein Ball auf der Oberfläche abrollt, wobei nach und nach alle C-H-Bindungen aufgebrochen werden und Deuterium angelagert wird. Bei der Desorption ist das Molekül vollständig deuteriert.

Kemball)¹⁰ untersuchte den H-D-Austausch in Neopentan mit aufgedampften Filmen aus Wolfram, Nickel, Palladium und Rhodium als Katalysator. Für Nickel und Palladium erhielt er im gesamten Temperaturbereich von 50 - 150° C nur einfach deuteriertes Neopentan als Anfangsprodukt, erst mit fortschreitender Reaktion traten höher deuterierte Produkte auf. Bei Wolfram ergaben sich im Temperaturbereich 0 - 45° C Hinweise auf Mehrfach-austausch. In verstärktem Maße trat dieser bei Rhodium im Temperaturbereich von 0 - 100° C auf.

Neuere Messungen wurden von Dwyer et al)¹¹ an Palladium, welches auf Teilchen aus SiO_2 - Al_2O_3 aufgebracht ist, durchgeführt. Sie erhielten ein breites Spektrum von Anfangsproduktverteilungen. Die Werte für die mittlere Deuteriumzahl variierten von $M=1$ bis $M=4,3$. Der erste Wert entspricht einem reinen Einfachaustausch, der zweite Wert entspricht einem Mehrfach-austausch, sofern die Verteilung wirklich im Anfangsstadium der Reaktionen gemessen wurde. Die Messungen erfolgten im Temperaturintervall von 97 - 210° C, bei hohen Temperaturen ergaben sich hohe Werte für M . Die Art der Verteilung hängt außerdem von der Vorbehandlung des Katalysators ab, eine Vorbehandlung mit Sauerstoff bringt eine Verschiebung in Richtung Einfach-austausch.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, den Deuterium-Wasserstoff-Austausch an Neopentan über Palladium mit Meßmethoden zu studieren, die eine bessere Erfassung des Primärschrittes der Reaktionen zulassen. Dadurch wird man in die Lage versetzt, sichere Aussagen über den Reaktionsmechanismus machen zu können.

2 Verteilung von Reaktionsprodukten

Bei einer katalytischen Reaktion wird ein Molekül auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und kann, bevor es desorbiert, chemisch reagieren. Die Zeit, während der es sich auf der Oberfläche befindet, sei τ_d , sie hängt ab von der Desorptionsgeschwindigkeit. Die charakteristische Zeit für die chemische Oberflächenreaktion sei τ_s . Wenn $\beta = \frac{\tau_d}{\tau_s} \approx 0$, verlassen die meisten Moleküle die Oberfläche ohne Reaktion, einige nach einer Reaktion und nur ein verschwindender Teil macht mehr als eine Reaktion vor der Rückkehr in die Gasphase. Man hat es in diesem Fall mit einem Einfachaustauschprozeß zu tun. Falls eine n-Punktadsorption ($n = 1, 2, \dots$) vorliegt, hätte man bei einer H-D-Austauschreaktion in diesem Fall hauptsächlich n-fach deuterierte Produkte zu erwarten und nur zu einem geringen Teil Produkte, deren Deuteriumzahl ein Vielfaches von n ist. Wenn $\beta \gg 0$, haben die meisten Moleküle vor der Desorption mehrere Reaktionsschritte gemacht, man hat es mit einem Mehrfachaus-tausch zu tun. Der Parameter β beschreibt die Konkurrenz der beiden Prozesse Oberflächenreaktion und Desorption.

Wenn die katalytische Reaktion in einem porösen Katalysator stattfindet, gibt es einen weiteren Prozeß, der mit den beiden eben erwähnten konkurriert. Das Molekül diffundiert in die Poren des Katalysators während einer Zeit, die der Einstein-Zeit $\tau_E = R^2/4D$ proportional ist. R ist der Porenradius, D der Diffusionskoeffizient. Wenn $\tau_E \ll \tau_s$ ist, macht ein Molekül während des Diffusionsprozesses nicht mehr als eine Reaktion, im Falle $\tau_s \ll \tau_E$ findet eine große Zahl von Reaktionen statt.

Dieses Kapitel enthält die Ergebnisse von Berechnungen der Anfangsproduktverteilungen von H-D-Austauschreaktionen an Kohlenwasserstoffen, wie sie hauptsächlich von Bolder et al)¹² durchgeführt wurden. Dabei wurden die beiden Fälle $\beta \approx 0$ (Einfach-austausch) sowie $\beta \gg 0$ (Mehrfach-austausch) getrennt behandelt.

Der Einfluß der Diffusion auf die Produktverteilungen wird in Kap. 10 diskutiert.

2.1 Einfachaustausch

Grundsätzlich gibt es zwei Wege, Produktverteilungen von Austauschreaktionen zu berechnen:

- 1) Man stellt die Reaktionsgleichungen auf und integriert diese.
- 2) Man berechnet die Wahrscheinlichkeit für eine i-fache Deuterierung.

Für den Fall des Einfachaustauschs wählten Bolder et al)¹² den ersten Weg.

Es sei d_i der Produktanteil mit i Deuteriumatomen.

Dann gilt:

$$\sum_{i=0}^N d_i = 1$$

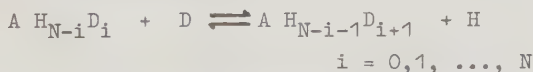
N ist die Maximalzahl substituierbarer H-Atome. Die mittlere Deuteriumzahl M in den Anfangsprodukten wird definiert durch

$$M = \frac{\sum_{i=1}^N i d_i}{\sum_{i=1}^N d_i}$$

Des weiteren wird der mittlere Deuterierungsgrad $\bar{\epsilon}$ definiert durch

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N i d_i = \frac{M}{N} \sum_{i=1}^N d_i$$

s sei der Gesamtdeuteriumgehalt im Reaktionsgas. Wenn $AH_{N-i}D_i$ ein Kohlenwasserstoff mit i Deuterium-Atomen ist, kann man das Reaktionsschema für Einfachaustausch folgendermaßen schreiben:



Ohne Berücksichtigung des kinetischen Isotopieeffekts (s.u.) lauten die dazugehörigen Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} (d/dt)d_i = (k/N) [(N-i+1)d_{i-1}s - (N-i)d_i s \\ - id_i(1-s) + (i+1)d_{i+1}(1-s)] \\ i = 0, 1, \dots, N \end{aligned}$$

k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Einfachaus-
tausch. Sie ist auf ein Kohlenwasserstoffmolekül bezogen und
wird in willkürlichen Konzentrationseinheiten gemessen.

Die Lösung dieser Gleichungen bedarf einer längeren Rechnung
und ist für den Fall beliebiger Anfangsbedingungen ziemlich
komplex. Für den häufig vorkommenden, auch in dieser Arbeit
realisierten Anfangszustand

$$d_0(t=0) = 1$$

$$d_i(t=0) = 0 \quad \text{für } i = 1, 2, \dots, N$$

ergibt sich als Lösung eine Binomialverteilung:

$$d_i = \binom{N}{i} \sigma^i (1-\sigma)^{N-i}$$

Die Form dieser Verteilung bleibt auch erhalten, falls ein
kinetischer Isotopie-Effekt wirksam ist, es ändert sich dann
lediglich die Zeitabhängigkeit von σ .

2.2 Mehrfach austausch

Eine Wahrscheinlichkeits-Rechnung ¹² liefert für den Fall
von Mehrfach austausch-Reaktionen folgende Verteilung der Pro-
dukte d_i :

$$d_i = \binom{N}{i} \sum_{j=0}^N \left(1 - \frac{\sigma}{s}\right)^j \binom{N+\beta}{N+j\beta} \\ \sum_{h=0}^N (-1)^{i+j+h} \binom{N-i}{N-h} \binom{h}{j} s^h$$

h, j = Summationsindizes

Dies gilt ebenfalls nur für die Anfangsbedingungen

$$d_0(t=0) = 1$$

$$d_i(t=0) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Zusätzlich muß hier noch die Bedingung $s=\text{const.}$ erfüllt sein.
Dies wird durch einen Deuteriumüberschuß in den Reaktionsga-
sen erreicht.

Die Verteilung enthält die beiden Parameter σ und β .

Durch einen Vergleich mit gemessenen Kurven läßt sich β bestimmen, wodurch man Aussagen über den Mechanismus der Reaktion machen kann.

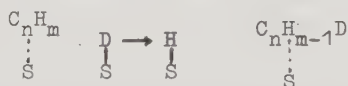
Für $\beta \rightarrow 0$ kann man zeigen, daß sich als Grenzwert eine Binomialverteilung ergibt.

3 Mögliche Reaktionsmechanismen

3.1 Einpunktadsorption

Nach Kemball)¹³ müssen bei einer Einpunktadsorption folgende mögliche Mechanismen in Betracht gezogen werden:

- 1) Das Kohlenwasserstoff-Molekül ist nur während des eigentlichen Austauschprozesses mit einem chemisorbierten Deuterium-Atom an der Metalloberfläche chemisorbiert, die übrige Zeit ist es nur lose oder gar nicht gebunden. Schematisch sieht dann die Reaktion so aus:

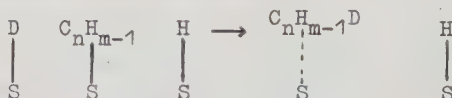


- 2) Der Mechanismus ist dissoziativ, Radikale oder Ionen der Form C_nH_{m-1} sind an der Metalloberfläche adsorbiert. Die Deuterierung findet bei der Desorption statt.
- 3) Der Mechanismus ist assoziativ, Radikale oder Ionen der Form C_nH_{m+1} sind an der Metalloberfläche adsorbiert.

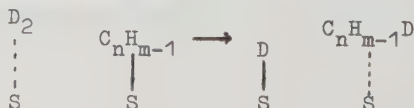
Kemball nimmt an, daß Mechanismus 2) beim Austausch gesättigter Kohlenwasserstoffe vorliegt, Mechanismus 3) für viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe wirksam ist, während Mechanismus 1) sehr unwahrscheinlich sein soll.

Sowohl der dissoziative Mechanismus 2) als auch der assoziative Mechanismus 3) lassen sich noch einmal unterteilen in einen Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus und einen Eley-Rideal-Mechanismus. Beim Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus sind alle Reaktionspartner chemisorbiert, während beim Eley-Rideal-Mechanismus z.B. das Deuterium entweder gasförmig oder physisorbiert ist.

Bonhoeffer-Farkas-Mechanismus:



Eley-Rideal-Mechanismus:



Eine endgültige Entscheidung, ob nur einer dieser Mechanismen wirksam ist oder mehrere gleichzeitig, ist bisher nicht möglich.

3.2 Mehrpunktadsorption

Kemball betrachtet 4 mögliche Mechanismen:

- 1) Der Kohlenwasserstoff ist nur während des eigentlichen Austauschprozesses chemisorbiert.



- 2) Dissoziative Adsorption an einem C-Atom unter Abspaltung von mindestens zwei H-Atomen.
- 3) Assoziative Adsorption unter Anlagerung von mindestens zwei H-Atomen.
- 4) Adsorptionszustände, bei denen zwei oder mehr C-Atome gleichzeitig an die Metalloberfläche gebunden sind.

Zur besseren Kennzeichnung der einzelnen Prozesse hat man folgende Bezeichnungen eingeführt:

- α - α : Adsorption eines C-Atoms unter Abspaltung von 2 H-Atomen
- α - β : Adsorption zweier benachbarter C-Atome unter Abspaltung je eines H-Atoms
- α - γ : Adsorption zweier C-Atome, die durch ein C-Atom voneinander getrennt sind.

4 Meßprinzip

4.1 Bisherige Meßverfahren

Die ersten Isotopen-Austausch-Versuche an Kohlenwasserstoffen wurden Ende der 30-er Jahre von Morikawa et al)^{1, 2, 3} und Parkas)^{4, 5} durchgeführt. Als Nachweismethoden wurden damals thermische Leitfähigkeitsänderungen sowie IR-Spektroskopie verwendet, zur Bestimmung des Gesamt-Deuteriumgehaltes die Verbrennung. Mit diesen Methoden war es nicht möglich zu entscheiden, ob ein einzelnes H-Atom durch Deuterium ersetzt wird, oder gleichzeitig mehrere. Dies gelang erst nach Einführung des Massenspektrometers als Nachweisgerät der Reaktionsprodukte. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Parravano)¹⁴, Taylor)¹⁵, Turkevich)¹⁶ und Kemball)⁶ Ende der 40-er Jahre durchgeführt. Als Massenspektrometer werden meistens einfach-fokussierende 60°-Geräte mit Elektronenstoßquelle verwandt. Das Reaktionsgas befindet sich in einem abgeschlossenen Reaktor unter annähernd Atmosphärendruck. Nach einer bestimmten Reaktionszeit werden die Produkte im Massenspektrometer analysiert.

Dieses Verfahren wurde auch in neueren Arbeiten von Kemball)¹⁰ und Dwyer et al)¹¹ angewandt. Als Vorteile dieser Methode sind zu verzeichnen:

- 1) Wegen des hohen Drucks im Reaktor ist die Intensität der gemessenen Reaktionsprodukte relativ hoch, die statistischen Schwankungen sind gering.
- 2) Die Ionen-Ausbeute bei der Stoßionisation ist relativ groß, dies führt ebenfalls zu hohen Intensitäten und daher geringen Schwankungen.

Die Methode hat folgende Nachteile:

- 1) Die Aufenthaltszeit einer Molekel im abgeschlossenen Reaktor liegt bei einigen Minuten. Aufgrund einer Abschätzung über die Stoßausbeute (Kap. 3) bedeutet das, daß der Umsatz der Reaktion schon verhältnismäßig groß ist. Um die gemessenen Produktverteilungen mit theoretischen Ergebnissen vergleichen zu können, ist es aber notwendig, in der Primärphase der Reaktion zu messen, d.h., bei kleinem Umsatz.

- 2) Wegen des hohen Drucks im Reaktor erfährt eine Molekel eine große Zahl von Gas-Gas-Stößen, bevor sie zum Nachweis gelangt. Diese Wechselwirkungen können eventuell die Ergebnisse der katalytischen Reaktion verfälschen.
- 3) Beim Elektronenstoß tritt eine starke Fragmentierung der Reaktionsprodukte auf. Dies kann dazu führen, daß ursprüngliche Reaktionsprodukte nicht mehr identifiziert werden können.
- 4) Eine Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit beim Elektronenstoß von der Isotopenmasse kann zur Verfälschung der Ergebnisse führen. Allerdings haben Abschätzungen von Field und Franklin)¹⁷ ergeben, daß dieser Effekt zu vernachlässigen ist.

4.2 Das Feldionen-Massenspektrometer als analytisches Nachweisgerät

Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Untersuchungen wird in dieser Arbeit zur Analyse der Reaktionsprodukte ein Feldionen-Massenspektrometer verwandt. Der Unterschied gegenüber herkömmlichen Geräten mit Elektronenstoßquelle besteht darin, daß hier die Ionisation durch ein hohes elektrisches Feld von ca. 10^8 V/cm bewirkt wird. Zur Erzeugung solcher Felder legt man an eine fein geätzte Metallspitze (Radius $r \approx 10^{-7}$ m) eine Spannung von einigen kV.

4.2.1 Ionisation in hohen elektrischen Feldern

Eine theoretische Erklärung der Ionisation von Molekülen in hohen elektrischen Feldern wurde von Kirchner)¹⁸, Müller und Bahadur)¹⁹ sowie Inghram und Gomer)²⁰ gegeben. Eine ausführliche Behandlung der auftretenden Probleme findet man in Arbeiten von Müller)²¹ und Gomer)²².

Das Prinzip soll hier anhand eines Potential-Modells (Abb. 4.1) erläutert werden:

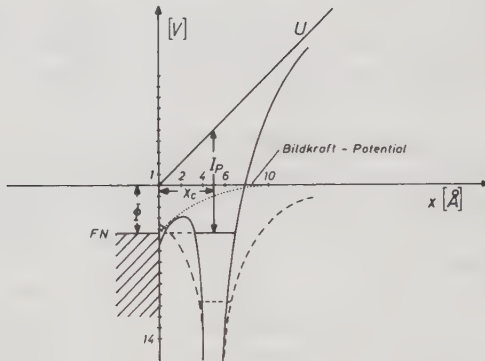


Abb. 4.1 Potential-Modell zur Feldionisation

Ein Atom oder Molekül möge sich in einigen Å Entfernung von der Metalloberfläche befinden. Dann hat sein Potential die Form der gestrichelten Linien in Abb. 4.1. Diesem Potential wird das von außen angelegte Potential U überlagert, sowie das Bildkraft-Potential, welches von der Wechselwirkung des äußersten Molekülelektrons mit dessen Bild im Metall herührt. Als resultierendes Potential erhält man die ausgezogene Kurve in Abb. 4.1. Die schraffierte Fläche in dieser Abbildung stellt das Leitungsband des Metalls dar, welches bis zum Fermi-Niveau (FN) mit Elektronen besetzt ist.

Für das Molekülelektron besteht nun eine gewisse Wahrscheinlichkeit D , durch den Potentialberg hindurch in das Metall hineinzutunneln. Eine Tunnelung ist aber nur dann möglich, wenn der Grundzustand des Elektrons durch das äußere elektrische Feld mindestens bis zur Höhe des Fermi-Niveaus angehoben wird, denn die Elektronenzustände des Metalls unterhalb des Fermi-Niveaus sind alle besetzt. Eine solche Bedin-

gung ist erst ab einem gewissen Abstand x_c von der Metalloberfläche erfüllt. Aus Abb. 4.1 ist ersichtlich, daß für x_c folgende Beziehung gilt:

$$x_c \approx \frac{I_p - \Phi}{F_c}$$

I_p ist das Ionisierungspotential des Moleküls, d.h., die Potentialdifferenz zwischen dem äußeren Potential und dem höchsten besetzten Elektronen-Niveau des Moleküls.

Φ ist die Austrittsarbeit des Metalls.

F_c ist die Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes an der Stelle x_c .

Typische Werte für x_c liegen in der Größenordnung von einigen Å.

Um Ionenströme berechnen zu können, muß man die Tunnelwahrscheinlichkeit D kennen. Eine quantenmechanische Rechnung ergibt

$$D \sim \exp [-k (I_p - \Phi) I_p^{1/2} / F]$$

mit $k = 6,8 \cdot 10^7 \text{ V}^{-1/2} \text{ cm}^{-1}$

Dies gilt für eine ideal glatte, kondensat- und adsorbatfreie Metalloberfläche. D hat im Abstand x_c den größten Wert und fällt für größere Abstände rasch ab.

4.2.2 Vor- und Nachteile

Der Vorteil der Feldionisationsmethode besteht darin, daß die Moleküle bei der Ionisierung nicht oder nur sehr wenig angeregt werden - im Gegensatz zu anderen Methoden (Elektronenstoß, Photoionisation, thermische Ionisation). Dadurch wird die Fragmentierungswahrscheinlichkeit stark herabgesetzt, man analysiert direkt die Reaktionsprodukte.

Der Nachteil der Methode besteht in der geringen Intensität des Ionenstroms und dessen relativ starken Schwankungen. Nur diejenigen Ionen, die an einer Kugelkappe von ca 1000 Å^2 Fläche entstehen, gelangen zum Nachweis. Lokale Veränderungen an der Spitzenoberfläche, z.B. Adsorbate, können zu beträchtlichen

Schwankungen des Ionenstroms führen. Um zu gesicherten Resultaten zu gelangen, benötigt man daher lange Meßzeiten.

4.3 Das dynamische Meßprinzip

Um dem Ziel, in der Primärphase der Reaktion zu messen, möglichst nahe zu kommen, werden in dieser Arbeit Strömungsreaktoren verwandt, d.h., das Reaktionsgemisch überstreicht kontinuierlich den Katalysator und gelangt durch eine Öffnung von 0,1 mm $\varnothing$ zur Ionenquelle (Abb. 5.1). Eine Abschätzung der Verweilzeiten (Kap. 6.4) bei den hier verwandten Reaktoren ergibt Werte von 0,1 s bis ca. 3 s. Aufgrund der berechneten Stoßausbeuten (Kap. 9) ergibt sich daraus, daß eine Molekel beim Durchlaufen des Reaktors zwischen durchschnittlich 10^{-3} und 9 Reaktionen macht. Die Höhe des Umsatzes hängt vom Druck im Reaktor, von der Reaktortemperatur sowie von der Katalysatoroberfläche ab. Durch Variation dieser Parameter gelingt es, Umsätze zwischen 2⁰/oo und ca. 98,5 % zu erreichen, was einen Vergleich der Produktverteilungen in der Primärphase und bei höherem Umsatz erlaubt.

4.4 Die Feldionenspitze als Katalysator

Im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, die Spitze selbst als Katalysator zu verwenden. Dazu wurde anstelle der sonst üblichen Platinspitzen eine Palladiumspitze benutzt und bei angelegtem Feld mit dem Reaktionsgemisch beschossen. Dabei spielen sich folgende Prozesse ab:

Neopentan-Moleküle werden an der Spitzenoberfläche adsorbiert und anschließend durch das elektrische Feld desorbiert. Bei der Desorption kann eine chemische Reaktion stattfinden. Die Reaktionsprodukte gelangen unmittelbar in das Massenspektrometer und werden analysiert. Der entscheidende Vorteil ist dabei, daß man die Produkte nach dem ersten Reaktionsschritt analysiert, außerdem treten keine Gas- oder Wandstöße zwischen Reaktion und Nachweis auf.

Die chemische Reaktion findet bei dieser Methode in einem hohen elektrischen Feld statt und wird möglicherweise durch dieses beeinflusst. Größe und Richtung eines solchen Einflusses sind nur schwer abzuschätzen.

Der entscheidende Nachteil dieser Methode besteht darin, daß der chemische Umsatz an der Spitzenoberfläche nur außerordentlich gering ist.

Eine Abschätzung ergibt folgendes:

Unter den gewählten Versuchsbedingungen beträgt die Zahl der Neopentan-Moleküle, die pro Sekunde aus der $1/10$ mm Ø - Öffnung strömen und in Richtung Spitze fliegen (Kap. 6.4):

$$n' \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Der Strahlquerschnitt beträgt $Q \approx 10^{-2} \text{ mm}^2$. Wenn man annimmt, daß sich der Strahl auf dem ca. 3 mm langen Weg von der Öffnung bis zur Spitze nicht wesentlich auffächert, dann gelangen pro mm^2 und s

$$n \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Teilchen in das Gebiet der Spitzenoberfläche. Der maximale geometrische Einfangquerschnitt der Spitze ist

$$\sigma \approx 1000 \text{ Å}^2 = 10^{-11} \text{ mm}^2$$

Nun ist der tatsächliche Einfangquerschnitt für polarisierbare Teilchen im elektrischen Feld wesentlich größer als der geometrische, wie von Gomer ²² und Saure ²³ gezeigt wird. Der Gasstrahl wird quasi auf die Spitze hin komprimiert. Als maximalen Verstärkungsfaktor kann man etwa 100 annehmen, dann erhält man für die Zahl der Teilchen, die pro Sekunde auf die Spitzenoberfläche gelangen

$$Z_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Für die Stoßausbeute wurde ein maximaler Wert von $S_{\text{max}} \approx 10^{-6}$ gefunden (Kap. 9). Es entstehen daher an der Spitze maximal

$$R'_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$$

Reaktionsprodukte pro Sekunde. Der Transmissionskoeffizient

des Massenspektrometers beträgt

$$t \approx 10^{-3}$$

Daher ist die maximal nachweisbare Zahl von Produkten

$$R_{\max} \approx 0,3 \text{ s}^{-1}$$

Diese Zahl wird dadurch noch ungünstiger, daß ein nicht bekannter Anteil von Molekülen bereits im Gasraum vor der Spitze ionisiert wird und dadurch für eine Reaktion ausscheidet. Dieser Anteil wächst mit der Stärke des elektrischen Feldes. Um ihn möglichst klein zu halten, wurden die Messungen mit einer Feldstärke wenig oberhalb der Einsatzfeldstärke durchgeführt.

Ein weiterer nachteiliger Einfluß auf die Reaktionsausbeute kann dadurch entstehen, daß CH_3 -Radikale, die beim Zerfall des Neopentan-Moleküls gebildet werden (Kap. 6.5), an und mit der Metalloberfläche reagieren werden. Ein Teilchenstrom von $0,3 \text{ s}^{-1}$ müßte bei genügend langer Meßzeit und Speicherung der Ereignisse im Vielkanalanalysator noch gut nachweisbar sein. Unglücklicherweise fällt aber die hier entstehende Produktmasse, wenn man einmal Einfach austausch voraussetzt, mit der Masse des natürlichen Isotops von $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, nämlich Masse 58, zusammen. Dieser Isotopenanteil beträgt 4,46 %, sein statistischer Fehler (Kap. 8.2) übertrifft die Zahl der entstehenden Reaktionsprodukte mindestens um den Faktor 10. Unter diesen Umständen erscheint ein Nachweis von Reaktionsprodukten aussichtslos, was auch durch Experimente im Temperaturbereich $25 - 250^\circ \text{C}$ bestätigt wurde.

4.5 Der Umhüllungsreaktor

Als Ausweg aus dieser Schwierigkeit wurde ein Palladium-Zylinder von ca. 32 cm^2 Innenfläche als Reaktor verwandt (Abb. 5.2), in dessen Achse sich die Spitze befindet. Mit dieser Anordnung ist es möglich, ausschließlich Produkte aus der Primärphase der Reaktion zu untersuchen, denn eine Ab-

schätzung (Kap. 6.4.2) ergibt, daß nur etwa jedes tausendste Teilchen nach Durchlaufen des Reaktors chemisch reagiert hat, andererseits ist der Umsatz so groß, daß die Produkte neben dem natürlichen Isotopenanteil nachgewiesen werden können.

5 Versuchsaufbau

5.1 Katalytische Reaktoren

Wie aus Kap. 4 hervorgeht, werden in dieser Arbeit drei verschiedene Reaktortypen verwandt: der Durchströmungsreaktor, der Umhüllungsreaktor und die Spitze als "Reaktor". Auf das letzte System wurde schon in Kap. 4 ausführlich eingegangen, es sollen hier nur die beiden ersten Reaktortypen behandelt werden.

5.1.1 Der Durchströmungsreaktor

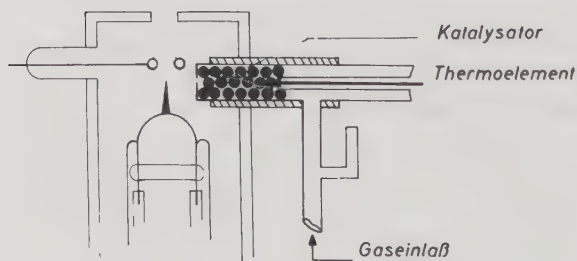


Abb. 5.1 Durchströmungsreaktor

Abb. 5.1 zeigt den Durchströmungsreaktor und seine Anordnung bezüglich der Spitze. Der Reaktor wurde aus Pyrex-Glas hergestellt. Sein Volumen ist $V \approx 0,5 \text{ cm}^3$. Eine Heizwicklung um den Reaktor ermöglicht das Einstellen von Katalysator-Temperaturen zwischen 25° C und 250° C . Die Messung der Temperatur im Reaktorinnern erfolgt mit einem Kupfer-Konstantan-Thermo-

element. Zur Messung des Drucks im Reaktor wurde ein Pirani-Wärmeleitfähigkeitsmanometer verwandt.

Das Reaktionsgemisch wird aus einem Mischvolumen über ein Dosierventil in den Reaktor eingelassen. Nach Überstreichen des Katalysators gelangt es durch eine feine Öffnung von $1/10$ mm $\varnothing$ in den Ionisationsraum.

5.1.2 Der Umhüllungsreaktor

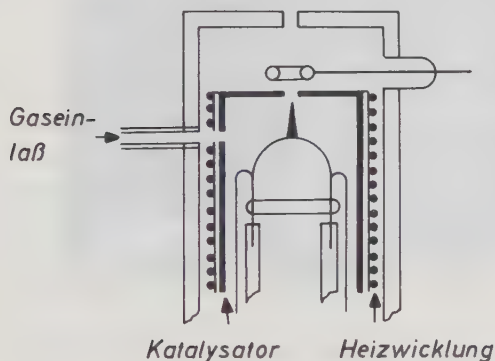


Abb. 5.2 Umhüllungsreaktor

Abb. 5.2 zeigt den Umhüllungsreaktor und seine Anordnung bezüglich der Spitze. Der Reaktor wurde aus Palladium-Blech der Fa. Degussa hergestellt (Reinheitsgrad 99,9 %). Sein Volumen ist $V \approx 17 \text{ cm}^3$, seine Innenfläche $O \approx 32 \text{ cm}^2$. Durch eine Heizwicklung um den Reaktor kann dieser auf Temperaturen bis 250° C gebracht werden. Zur Temperaturmessung wurde ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement zwischen Heizwicklung und Reaktor gelegt.

Das Reaktionsgemisch wird durch eine Öffnung von 3 mm $\varnothing$ in den Reaktor eingelassen und verläßt diesen nach partieller Ionisation durch eine Öffnung von 2 mm $\varnothing$.

5.2 Die Ionenquelle

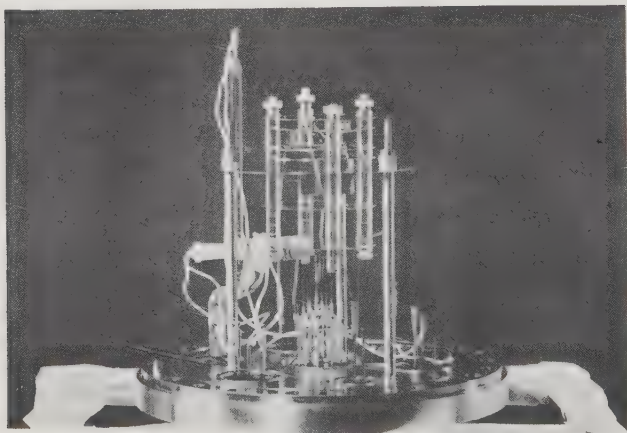


Abb. 5.3 Ionenquelle

Abb. 5.3 zeigt die Ionenquelle mit dem Fokussierungssystem. Das zur Ionisation benötigte hohe elektrische Feld wird mit Hilfe einer fein geätzten Platinspitze erzeugt. Diese ist auf einen heizbaren Wolframbügel aufgeschweißt. Die Spitze wird auf eine positive Hochspannung von 4,5 kV gelegt. Diese Spannung ist hochstabilisiert und legt die Energie der Ionen fest und damit die Krümmung ihrer Bahnen im Magnetfeld.

Etwa 2-4 mm vor der Spitze befindet sich die Ziehelektrode. Sie besteht aus einem runden Edelstahlblech mit einem 1x5mm-Schlitz in der Mitte. Sie kann auf positive oder negative Hochspannung gelegt werden. Die Potentialdifferenz zwischen

Spitze und Ziehelektrode sowie der Spitzenradius bestimmen das elektrische Feld.

Die Spitze mit Zuleitungen befindet sich auf einem leicht auswechselbaren Flansch mit Golddrahtdichtung. Dieser Flansch wird mit Hilfe eines Dreibeins, dessen Beine in der Länge variiert werden können, so justiert, daß man einen maximalen Ionenstrom durch das Massenspektrum erhält. Die Beweglichkeit der Anordnung unter Hochvakuum wird durch einen Edelstahlbalg erreicht. Ein weiterer Balg mit Dreibein dient dazu, die Reaktoröffnung optimal auf die Spitze zu justieren. Zwischen Ziehelektrode und Eintrittsspalt des Massenspektrometers befindet sich eine Fokussierungseinheit mit gekreuzten Plattenkondensatoren.

5.3 Das Massenspektrometer

Das Massenspektrometer ist ein einfach-fokussierendes 60° -Magnet-Sektorfeldgerät Inghramscher Bauart. Das Magnetfeld kann mit einem Kernresonanz-Magnetfeldmesser sehr genau bestimmt werden. Aus der Resonanzfrequenz f erhält man die Masse M nach der Gleichung

$$M = a \cdot f^2$$

a ist eine Konstante, die durch Eichung mit einem Testgas bestimmt wird.

Das Auflösungsvermögen $M/\Delta M$ hat maximal den Wert 1000, wobei ΔM die Halbwertsbreite eines Massensignals ist.

Der Quellenraum und das Analysatorrohr werden durch eine Quecksilberdiffusionspumpe von 60 l/s Saugleistung sowie eine Vac-Ion-Pumpe von 80 l/s Saugleistung evakuiert. Der Restgasdruck beträgt ca. $1 \cdot 10^{-8}$ Torr, während der Messungen war der Druck im Analysatorrohr ungefähr 10^{-7} Torr.

5.4 Strom- und Teilchennachweis

Ionen, die das Massenspektrometer durchlaufen haben, gelangen auf die erste Dynode eines 16-stufigen Kupfer-Beryllium-Multipliiers. Der Verstärkungsfaktor des Multipliers beträgt ca. 10^5 bei 2,3 kV.

Zur Strommessung werden die Ausgangssignale des Multipliers auf einen Gleichstromverstärker gegeben und dann von einem Schreiber aufgezeichnet.

Zum Nachweis sehr kleiner Zählraten ist dieses Verfahren zu ungenau. Dazu muß man in der Lage sein, einen bestimmten Massenbereich oft zu durchfahren und dabei die Einzelmessungen aufzusummieren. In dieser Arbeit wird folgendes Verfahren verwandt:

Die aus dem Multiplier kommenden Impulse werden über einen Impedanzwandler auf den Eingang eines 100-Kanal-Analysators gegeben. Dieser wird dabei als Multiscaler verwandt, d.h., ein bestimmter Kanal ist nur für eine gewisse Zeit geöffnet, danach wird der nächsthöhere für die gleiche Zeit geöffnet usw.. Ein ankommendes Signal wird in denjenigen Kanal eingespeichert, der gerade offen ist. Durchläuft nun das Magnetfeld einen bestimmten Massenbereich und läuft gleichzeitig der Vielkanalanalysator von Kanal 1-100, so entspricht jeder Masse ein ganz bestimmter Kanalbereich. Um die Messung zu automatisieren, wurde ein Impulsgeber entwickelt, der mit dem Kernresonanz-Magnetfeldmesser gekoppelt ist und der bei jedem zweiten Resonanzdurchgang einen Impuls auf den Vielkanalanalysator gibt und diesen damit startet. Stellt man die Resonanzfrequenz an die untere Grenze des zu untersuchenden Massenbereichs und fährt mit dem Magnetfeld hoch, so wird der Vielkanalanalysator beim Resonanzdurchgang gestartet. Wenn dieser bei Kanal 100 angelangt ist, schaltet er sich selbsttätig aus. In der Magnetstromregelung befindet sich ein Schalter, der so eingestellt werden kann, daß das Hochfahren des Feldes kurz danach unterbrochen wird. Dieses fällt daraufhin in 1-2 s auf einen Wert wenig unterhalb der Resonanzfrequenz zurück und fängt sogleich an, wieder hochzulaufen. Beim Passieren der Resonanzfrequenz

wird der Vielkanalanalysator gestartet. Bei genügend häufigem Durchfahren des Zyklus ist es möglich, Zählraten von 1 Teilchen pro Sekunde einer bestimmten Masse unter günstigen Bedingungen noch nachzuweisen sowie den statistischen Fehler klein zu halten.

6 Versuchsbedingungen

6.1 Das Deuterium-Neopentan-Gemisch

Als Reaktionsgase wurden verwandt:

- 1) Research grade Neopentan C $(CH_3)_4$, 99,97 Mol % von der Fa. Phillips.
- 2) Deuterium D_2 , 99,95 Vol % von der Fa. Messer-Griesheim.

Das Gasgemisch wurde wie folgt hergestellt:

In das Mischvolumen von ca. 250 cm^3 wurde zunächst Neopentan bis zu einem Druck von 10 Torr eingelassen. Danach wurde das Mischvolumen mit einem Deuteriumbehälter von 3000 cm^3 Volumen und 500 Torr Druck verbunden. Der Neopentan-Druck wurde mit einem Pirani-Wärmeleitfähigkeitsmanometer gemessen, der Deuterium-Druck wurde mit Hilfe des vom Werk angegebenen Drucks in den Glaskolben sowie den Volumenverhältnissen nach Anschmelzen an das Gaseinlaßsystem berechnet. Um das Mischungsverhältnis der Gase im Reaktor zu bestimmen, wurden folgende Messungen durchgeführt:

Es wurde das Intensitätsverhältnis der Massen 1 (H^+), 2(H_2^+, D^+), 3(HD^+) und 4(D_2^+) gemessen. Masse 5 und Masse 6 traten nicht auf, so daß die Produkte D_3^+ , $H_2D_2^+$, D_2H^+ und auch H_2D^+ und H_3^+ auszuschließen sind. Die Intensität von Masse 1 ist im Vergleich zu den andern 3 Massen nur sehr gering, bei Vernachlässigung des kinetischen Isotopieeffekts folgt daraus, daß der D^+ -Anteil in Masse 2 ebenfalls sehr gering ist.

Im statistischen Gleichgewicht gilt die Beziehung:

$$\frac{[HD]^2}{[H_2][D_2]} \approx 4$$

Experimentell wurde dafür der Wert 3,5 gefunden.

Bei dieser Messung wurde vorausgesetzt, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit sowie der Verstärkungsfaktor des Multipliers für alle 4 Massen ungefähr gleich sind. Bei der Fragmentierung auftretende Isotopieeffekte bleiben ebenfalls unberücksichtigt.

Aus obigen Intensitätsverhältnissen lassen sich die relativen Intensitäten von H und D im Reaktor berechnen, indem man alle

in den Massen 1 - 4 vorhandenen Isotope H und D getrennt aufsummiert. Bei einer Katalysatortemperatur (Pd/SiO_2 - Katalysator) von $T = 70^\circ \text{C}$ ergab sich der Wert $\text{H:D} = 1:27$.

Als nächstes wurde die Verteilung der Deuterierungsprodukte vom einfach deuterierten bis zum vollständig ausgetauschten Produkt gemessen. Unter den obigen Bedingungen ergab sich für die mittlere Deuteriumzahl $\bar{M}$ der Wert 6, d.h., jeweils 6 nachgewiesenen H-Atomen entspricht ein Neopentan-Molekül. Daraus erhält man für das Mischungsverhältnis Deuterium:Neopentan den Wert 80:1. Dies ist ein ausreichender Deuteriumüberschuß, um die Bedingung $s = \text{const.}$ (Kap. 2) zu erfüllen.

6.2 Der Pd/SiO_2 -Katalysator

Der Pd/SiO_2 -Katalysator wurde von der Fa. Heraeus geliefert. Die technischen Daten sind:

Konzentration	: 2 % Palladium auf SiO_2
Spezifische Oberfläche:	$8,8 \text{ m}^2 \text{ Pd} / \text{g}$
Korngröße	: $0,7 \text{ mm } \varnothing$
Porenradien	: nahezu konstante Verteilung von $10^2 - 10^4 \text{ \AA}$

6.3 Vorbehandlung der Katalysatoren

Der Pd/SiO_2 -Katalysator wurde zunächst bei einer Temperatur von 250°C und einem Druck von 10^{-7} Torr 15 h lang ausgeheizt. Danach wurde bei derselben Temperatur ebensolange eine H_2 -Behandlung bei einem Druck von 1 Torr durchgeführt. Für eine besondere Messreihe wurde zusätzlich noch eine O_2 -Behandlung unter denselben Bedingungen wie bei H_2 durchgeführt.

Zur Reinigung des Umhüllungsreaktors aus Palladium-Blech wurde folgendes Verfahren angewandt:

Zuerst Entfernen von Fetten durch Lösungsmittel. Dann mehrmaliges Flashen mit einer Hochfrequenzspule bei 1500°C und 10^{-5} Torr. Anschließend wurde der in die Vakuum-Kammer eingebaute

Reaktor in gleicher Weise vorbehandelt wie der Pd/SiO₂-Katalysator.

6.4 Bestimmung der Verweilzeit einer Neopentan-Molekel im Reaktor; Stoßzahl

6.4.1 Durchströmungsreaktor

Um die Verweilzeit einer Molekel in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu bestimmen, wurde zunächst durch eine Messung die Ausströmrates aus dem Reaktor in Abhängigkeit vom Reaktordruck ermittelt. Dazu wurde ein Volumen $V \approx 25 \text{ cm}^3$ einschließlich des Reaktors durch ein Ventil abgeschlossen und über die Reaktoröffnung evakuiert. Die Abhängigkeit des Reaktordrucks von der Zeit zeigt Tab. 6.1.

t [min]	P _R [Torr]	P _Q [Torr]
0,0	2,5	$4 \cdot 10^{-5}$
1,0	1,0	$2 \cdot 10^{-5}$
2,0	0,5	$1 \cdot 10^{-5}$
3,25	0,3	$6 \cdot 10^{-6}$
4,75	0,2	$4,5 \cdot 10^{-6}$
7,5	0,1	$2,3 \cdot 10^{-6}$
9,5	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
12,0	$6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
15,0	$4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
18,0	$3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-7}$
22,0	$2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$
25,0	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
29,0	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
35,0	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
48,0	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$

P_R = Druck im Reaktor

P_Q = Druck im Quellraum

Tab. 6.1

Abhängigkeit des Reaktordrucks von der Zeit

Die Zahl der Teilchen in dem hier betrachteten Volumen $V=25 \text{ cm}^3$ ist

$$n = 2,4 \cdot 10^{20} \frac{p}{T} \quad (p \text{ in Torr, } T \text{ in } ^\circ \text{K})$$

Es soll nun zunächst die Verweilzeit für den Druck $p_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ bestimmt werden. Aus Tab. 6.1 erhält man für den zugehörigen Druck im Reaktor $p_R = 0,5 \text{ Torr}$. Außerdem folgt aus Tab. 6.1, daß der Druck im Reaktor nach $\Delta t = 1,25 \text{ min}$ auf $p_R = 0,3 \text{ Torr}$ gefallen ist. In dieser Zeit sind daher

$$\Delta n = 2,4 \cdot 10^{20} \frac{\Delta p}{T} = 4,8 \cdot 10^{19} \frac{1}{T}$$

Teilchen aus dem Reaktor geströmt. Die Ausströmrates ist dann

$$\dot{n} = 6,4 \cdot 10^{17} \frac{1}{T} \text{ s}^{-1}$$

Eine Gassäule der Länge $l = 1 \text{ cm}$ enthält bei leerem Reaktor (Reaktorquerschnitt $q = 0,5 \text{ cm}^2$):

$$n'_1 = 5 \cdot 10^{18} \frac{p}{T}$$

Teilchen. Nimmt man an, daß der Katalysator 75 % des Reaktorvolumens einnimmt, so enthält die betrachtete 1-cm-Säule bei $p_R = 0,5 \text{ Torr}$

$$n_1 = 0,63 \cdot 10^{18} \frac{1}{T} \text{ cm}^{-1}$$

Moleküle.

Um die oben berechnete Ausströmrates zu erhalten, muß daher pro Sekunde eine Säule der Länge

$$l_1 = \frac{\dot{n}}{n_1} = \frac{6,4 \cdot 10^{17}}{6,3 \cdot 10^{17}} \approx 1 \text{ cm}$$

durch die Öffnung strömen, d.h., die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Teilchen im Reaktor ist

$$\bar{v} = 1 \text{ cm s}^{-1}$$

Daraus folgt für die Verweilzeit einer Molekel im Reaktor beim Druck $p_R = 0,5 \text{ Torr}$ (Reaktorlänge $l_R = 1 \text{ cm}$):

$$T_v = 1 \text{ s}$$

In Tab. 6.2 sind nach dieser Methode berechnete Verweilzeiten in Abhängigkeit vom Druck zusammengestellt.

p_Q [Torr]	p_R [Torr]	T_V [s]
$1,5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-2}$	2,8
$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,1	2,6
$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,2	1,7
$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,3	1,4
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,5	1,0
$2,0 \cdot 10^{-5}$	1,0	0,6
$4,0 \cdot 10^{-5}$	2,5	0,5

Tab. 6.2

Abhängigkeit der Verweilzeit vom Druck

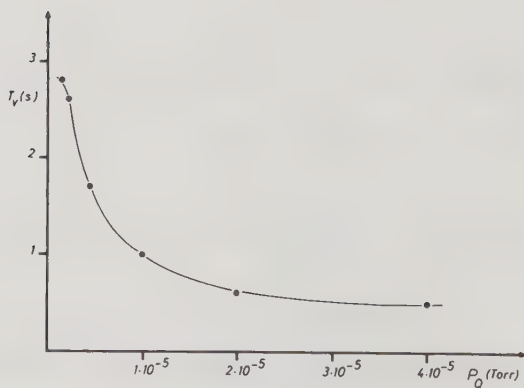


Abb. 6.1 Abhängigkeit der Verweilzeit vom Druck

Abb. 6.1 zeigt eine graphische Darstellung dieser Abhängigkeit.

Zum Vergleich soll die Verweilzeit mit Hilfe der Strömungstheorie berechnet werden. Dazu geht man aus von der Effusi-

ongleichung

$$\dot{n} = \frac{\bar{v}}{4} A (n_2 - n_1)$$

$\dot{n}$ = Zahl der ausströmenden Teilchen pro Sekunde

$\bar{v}$ = mittlere thermische Geschwindigkeit

A = Fläche der Ausströmöffnung

n_1, n_2 = Moleküldichten zu beiden Seiten der Öffnung

Es gelten die Beziehungen

$$A = \frac{\pi d^2}{4} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad n_1 = \frac{p_1}{kT} \quad n_2 = \frac{p_2}{kT}$$

Dabei bedeuten:

d = Durchmesser der Ausströmöffnung = 10^{-4} m.

R = $8,3 \times 10^3 \frac{\text{Nm}}{\text{grd}}$

k = $1,4 \times 10^{-23} \frac{\text{Nm}}{\text{grd}}$

M = Molekulargewicht = 72 g/Mol

p_2 = Druck im Reaktor

p_1 = Druck im Quellenraum

T = Gastemperatur im Reaktor

Obige Effusionsgleichung ist nur für den Bereich der Molekularströmung gültig, speziell muß die Bedingung

$$p_2 \times d < 10^{-2} \quad p_2 \text{ in Torr, } d \text{ in cm}$$

erfüllt sein. Des weiteren wird die Wanddicke an der Öffnung zu $l=0$ angenommen. Für endliches l führt Dushman ²⁴ den Korrekturfaktor

$$K' = \frac{1}{1 + \frac{31}{16d}}$$

ein. l hat den Wert $l = 10^{-3}$ m.

Für $p_2 = 0,5$ Torr erhält man für die Ausströmrate den Wert:

$$\dot{n} \approx 3,3 \times 10^{17} \frac{1}{\text{T}} \text{ s}^{-1}$$

Dies ist etwa die Hälfte des oben experimentell gefundenen Wertes für $p_R = 0,5$ Torr. Entsprechend wird die dazugehörige Verweilzeit etwa doppelt so groß wie nach Tab. 6.2.

Man erhält

$$T_v = 1,9 \text{ s}$$

Eine Druckabhängigkeit der Verweilzeit tritt bei dieser Berechnung nicht auf, da es sich um eine Molekularströmung handelt. Obwohl die Bedingung $p_R \times d < 10^{-2}$ für $p_R < 1$ Torr

erfüllt ist, muß man aufgrund der oben gefundenen Druckabhängigkeit der Verweilzeit annehmen, daß die Strömung in einem Teil des Druckbereichs viskos ist.

Um die Anzahl der Stöße zu berechnen, die ein Teilchen im Katalysator macht, geht man aus von der Anzahl der Oberflächenstöße pro cm^2 und s:

$$Z_s = N_1 \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi M}}$$

N_1 = Zahl der Teilchen pro cm^3

Mit den Werten:

$$N_1 = 10^{19} \frac{p}{T} \text{ cm}^{-3}$$

$$R = 8,3 \cdot 10^7 \frac{\text{g cm}^2}{\text{Mol} \cdot \text{grd} \cdot \text{s}^2}$$

$$M = 72 \text{ g/Mol}$$

erhält man
$$Z_s = 4,3 \cdot 10^{21} \frac{p}{\sqrt{T}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Die Oberfläche des Katalysators ist $O_K \approx 9 \text{ m}^2$. Rein geometrisch gesehen ist dann die Zahl der Stöße pro Sekunde auf die Katalysatoroberfläche:

$$Z_{Ks} = 3,9 \cdot 10^{26} \frac{p}{\sqrt{T}} \text{ s}^{-1}$$

Unter der schon oben gemachten Annahme, daß 75 % des Reaktorvolumens mit dem Katalysator ausgefüllt sind, ist die Zahl der Teilchen im Reaktor (Reaktorvolumen $V_R \approx 0,5 \text{ cm}^3$)

$$N_R = 0,12 \cdot 10^{19} \frac{p}{T}$$

Daraus ergibt sich die Anzahl der Stöße, die ein Teilchen pro Sekunde im Katalysator macht:

$$Z_{op}^{1s} = \frac{Z_{Ks}}{N_R} = 32,5 \cdot 10^7 \sqrt{T} \text{ s}^{-1}$$

Mit Hilfe von Tab. 6.2 läßt sich daraus die Druckabhängigkeit der Stoßzahl berechnen. Dies ist in Tab. 6.3 für $T = 313^\circ \text{ K}$ durchgeführt.

p_Q [Torr]	Z_{op}
$1,5 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^9$
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$15 \cdot 10^9$
$4,5 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^9$
$6 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^9$
$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^9$
$2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^9$
$4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^9$

Tab. 6.3

Abhängigkeit der Stoßzahl vom Druck

6.4.2 Umhüllungsreaktor

Der Druck im Reaktor betrug während der Messungen $p_R \approx 5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Für die mittlere freie Weglänge gilt:

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot N}$$

σ = Einfangquerschnitt einer Molekel

N = Teilchenzahl pro cm^3

$$\sigma^2 \approx (5 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2 = 25 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$N \approx 10^{19} \frac{p}{T} \text{ cm}^{-3}$$

$$p = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$$

$$T \approx 400^\circ \text{ K}$$

Mit diesen Werten erhält man $\bar{l} \approx 75 \text{ cm}$. Das bedeutet, daß im Reaktor praktisch nur Wand-Wand-Stöße stattfinden. Die Zahl der Wandstöße ergibt sich rein geometrisch aus dem Verhältnis von Katalysatoroberfläche zu Austrittsfläche. Man erhält $Z \approx 1000$ Stöße.

Um die Verweilzeit im Reaktor berechnen zu können, benötigt man den mittleren Weg zwischen zwei Stößen sowie die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle. Die größte Entfernung im Reaktor beträgt $l_{\max} \approx 4 \text{ cm}$. Als mittlere Entfernung wird $l_m \approx 2 \text{ cm}$ angenommen.

Die mittlere Geschwindigkeit ist

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}}$$

Für $T = 400^\circ \text{ K}$ ergibt sich $\bar{v} = 340 \text{ m/s}$. Daraus erhält man für die mittlere Verweilzeit

$$T_V = \frac{l_m \cdot Z}{\bar{v}} \approx 0,06 \text{ s}$$

6.5 Ionisierung und Fragmentierung der Neopentan-Molekel

Die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Ziehelektrode betrug bei den Messungen dieser Arbeit zwischen 3kV und 7kV, je nach der geometrischen Beschaffenheit der Spitzen. Eine Abschätzung ²⁵ der minimalen Feldstärke, für die die Ionisierungswahrscheinlichkeit 1 wird, ergibt für das System Neopentan-Platin den Wert $F_0 \approx 6 \times 10^7 \text{ V/cm}$.

Gelangt eine Neopentan-Molekel in dieses Feld, so wird sie innerhalb von 10^{-16} bis 10^{-15} s ²⁶ ionisiert. Nach der Ionisation werden die Ionen längs der Feldlinien aus dem Feld herausbeschleunigt. Ein großer Teil von ihnen wird aber schon ganz am Anfang der Beschleunigungsstrecke, d.h., unmittelbar nach der Ionisierung, durch Feldfragmentierung gespalten. Die Ursache des Zerfalls liegt in der bekannten Instabilität der Bindungen des tertiären Kohlenstoffatoms im Molekülion.

Abb. 6.2 zeigt das Massenspektrum des Neopentan im Massenbereich 56 - 72. Das Muttersignal hat nur noch einen Anteil von 0,7 % des Hauptfragments $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$ mit der Masse 57. Dieser Anteil ist feldabhängig, die Spannung zwischen Spitze und Ziehelektrode betrug in diesem Fall 4,5 kV. Da der überwiegende Teil der Fragmentationen genau bei Masse 57 liegt, muß die Fragmentierung vor der Beschleunigung erfolgt sein, es handelt sich um eine spontane feldinduzierte Dissoziation, welche innerhalb einer Schwingungsperiode ($\approx 5 \times 10^{-12} \text{ s}$) während der Molekülanregung erfolgt. Aus Abb. 6.2 erkennt man aber auch, daß das Masse 57-Signal auf der Seite nach kleineren Massen

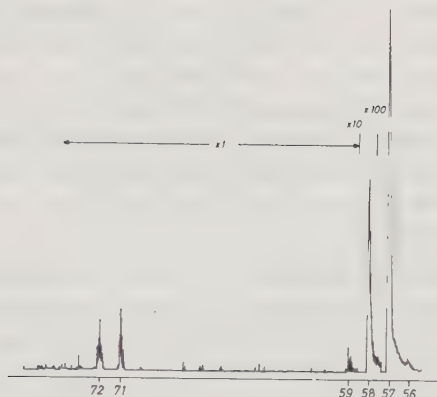


Abb. 6.2 Feldionen-Massenspektrum des
Neopentans im Massenbereich 56 - 72

hin einen deutlich ausgeprägten Fuß hat. Dies läßt sich nur so erklären, daß ein Teil der Neopentanionen erst auf der Beschleunigungsstrecke zerfallen ist. Die Energie der so entstehenden $C(CH_3)_3^+$ -Ionen ist etwas kleiner als die der spontanen, da ja der abgespaltene CH_3 -Rest einen Teil der Beschleunigungsenergie mitnimmt. Im Massenspektrum tritt deshalb eine Verschiebung zu kleineren Massen hin auf. Nach Beckey et al)²⁷ kann man solche langsamen Feldfragmentierungsprozesse nach der Ionisierung durch Ladungsverschiebung, Umorientierung und anschließende Energie-Gleichverteilung erklären.

Das Spektrum des Neopentans (Abb. 6.2) zeigt neben der Massenzahl 72 ein Signal der Massenzahl 71 und neben der Massenzahl 57 ein solches der Massenzahl 56. Man könnte versucht sein, in

Signal 71 das Produkt einer Einpunkt-Chemisorptionsstruktur zu vermuten. Die Masse 56 würde dann aus dem Zerfall dieser Struktur entstehen. Wenn dies der Fall ist, muß das Intensitätsverhältnis von Masse 71 zu Masse 72 mit wachsender Feldstärke abnehmen, da dann ein zunehmender Anteil von Molekülen bereits in der Gasphase ionisiert wird und nicht mehr auf die Oberfläche gelangen kann. Experimentell findet man jedoch eine Zunahme dieses Verhältnisses mit wachsender Feldstärke, so daß man annehmen muß, daß auch das Molekölion der Masse 71 ein Zerfallsprodukt des Muttermoleküls ist und nicht aus einem Oberflächenprozeß stammt.

Aufgrund dieses Fragmentierungsverhaltens des Neopentan-Moleküls im elektrischen Feld wurden die Untersuchungen dieser Arbeit statt mit dem Muttermolekül der Masse 72 mit dem wesentlich intensiveren Fragmention der Masse 57 und den entsprechenden Isotopenmassen durchgeführt. Die experimentell erhaltene Konzentration deuterierter Fragmente läßt sich direkt auf die Konzentration ursprünglicher Muttermoleküle umrechnen, da kinetische Isotopieeffekte bei der Zerfallsreaktion zu vernachlässigen sind.

6.6 Feldionen-Massenspektren von Neopentan, n-Pentan und Isopentan

Abb. 6.3 zeigt die Feldionen-Massenspektren der drei möglichen Isomere Neopentan, n-Pentan und Isopentan im gesamten Massenbereich unterhalb der Muttermolekülmassen mit der Massenzahl 72.

Im Spektrum des Neopentan treten als wesentliche Fragmente nur die beiden Massen 57 und 15 auf, welche aus dem in Kap. 6.5 besprochenen Zerfallsprozeß stammen. Zusätzlich tritt neben Masse 18 (Wasser) noch ein größeres Signal (3 %) der Masse 28 auf. Als Kohlenwasserstoff kommt dafür das Fragmention CH_3CH^+ in Frage. Masse 58 ist das natürliche Isotop von Masse 57. Alle anderen Massen sind kleiner als 3 %.

Im Spektrum des n-Pentan treten hauptsächlich die Massen 72, 43, 29 und 15 auf. Masse 43 entsteht durch Abspaltung von C_2H_5

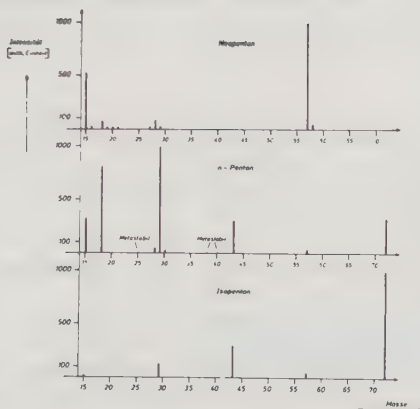
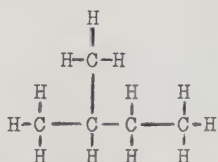


Abb. 6.3 Feldionen-Massenspektren der Isomere Neopentan, n-Pentan und Isopentan

(Masse 29) vom Muttermolekül. Masse 15 ist CH_3 , welches entweder vom Muttermolekül unter Bildung von C_4H_9 (Masse 57) oder von C_3H_7 (Masse 43) unter Bildung von C_2H_4 (Masse 28) abgespalten wird. Masse 57 (3,5 %) und Masse 28 (5 %) treten ebenfalls im Spektrum auf, außerdem noch Masse 30 (3,5 %), das natürliche Isotop von Masse 29. Alle übrigen Massen sind kleiner als 2 %.

Die Strukturformel von Isopentan ist



Im Spektrum des Isopentan treten im wesentlichen die Massen

72, 43, 29, 57 und 15 auf, die Entstehung der Fragmente ist analog wie bei n-Pentan, der Unterschied besteht darin, daß hier das Muttermolekül die größte Intensität aufweist, was auf eine besondere Stabilität dieser Bindungsstruktur hinweist.

Neo- pentan	Masse	57	41	29	27	39	15	58	56	55	28
	Intens.	1000	415	385	157	132	64	45	43	28	24
n- Pentan	Masse	43	42	41	27	29	39	57	72	28	15
	Intens.	1000	579	396	345	243	139	123	87	65	48
Iso- pentan	Masse	43	42	41	57	29	27	39	56	15	72
	Intens.	1000	860	673	540	457	422	215	168	84	62

Tab. 6.4 Fragmentierungsprodukte von Neopentan, n-Pentan und Isopentan bei der Elektronenstoß-Ionisation

Tab. 6.4 zeigt zum Vergleich die Fragmentierungsprodukte der 3 Isomere, wie sie bei der Ionisation durch Elektronenstoß entstehen. Die Zahl der Produkte mit Intensitäten größer als 5 % ist hier wesentlich größer als bei der Feldionisation, was auf eine große Energieübertragung und damit eine starke Anregung beim Ionisationsprozeß schließen läßt. Die Anregung der zu ionisierenden Moleküle ist bei der Feldionisation sehr viel geringer, Reaktionsprodukte einer Isomerisierungsreaktion lassen sich daher unmittelbarer analysieren.

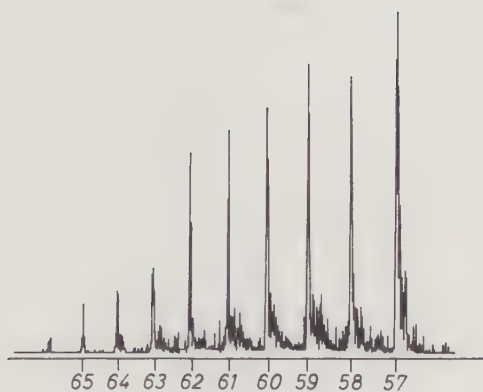


Abb. 7.1 Deuterierungsprodukte bei $T_R = 40^\circ \text{C}$
und $p_Q = 1 \times 10^{-5}$ Torr



Abb. 7.2 Deuterierungsprodukte bei $T_R = 40^\circ \text{C}$
und $p_Q = 5 \times 10^{-5}$ Torr

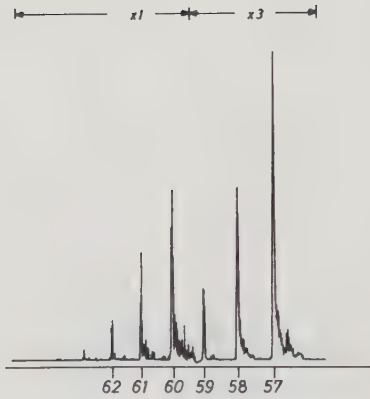


Abb. 7.3 Deuterierungsprodukte bei $T_R = 35^\circ \text{ C}$
und $p_Q = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$

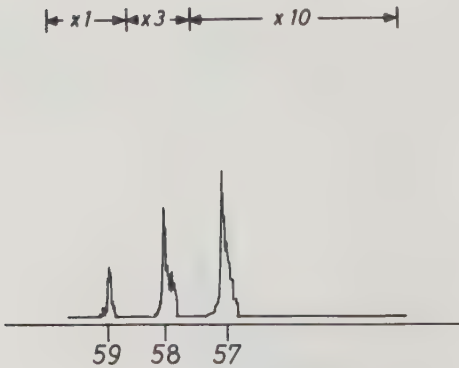


Abb. 7.4 Deuterierungsprodukte bei $T_R = 35^\circ \text{ C}$
und $p_Q = 5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$



Abb. 7.5 Deuterierungsprodukte bei $T_R = 60^\circ \text{ C}$
und $p_Q = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr. O}_2$ - Vorbehandlung

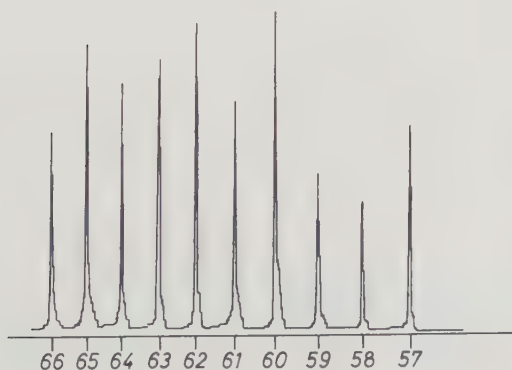


Abb. 7.6 Deuterierungsprodukte bei $T_R = 60^\circ \text{ C}$
und $p_Q = 5 \times 10^{-5} \text{ Torr. O}_2$ - Vorbehandlung

7 Meßergebnisse

7.1 Messungen am Durchströmungsreaktor

Abb. 7.1 zeigt die Verteilung der Deuterierungsprodukte bei einer Reaktortemperatur $T_R = 40^\circ \text{ C}$ und einem Druck im Quellenraum $p_Q = 1 \times 10^{-5}$ Torr. Um gemessene Verteilungen mit theoretischen Ergebnissen vergleichen zu können, benötigt man Messungen mit verschiedenem Reaktionsumsatz, oder anders ausgedrückt, mit verschiedenen hohen Anteilen d_o von undeuterten Produkten. Da in dieser Arbeit ein dynamisches Meßverfahren verwandt wird, läßt sich die Reaktionszeit nicht direkt variieren.

Abb. 7.2 zeigt eine Produktverteilung bei derselben Temperatur $T_R = 40^\circ \text{ C}$ und einem Druck $p_Q = 5 \times 10^{-5}$ Torr. Der undeuterte Anteil beträgt hier $d_o = 69 \%$, während er in Abb. 7.1 $d_o = 21,6 \%$ beträgt. Durch Erhöhung des Drucks erhält man einen geringeren Reaktionsumsatz.

Eine Erklärung hierfür ergibt sich aus Abb. 6.1. Danach nimmt die Verweilzeit einer Neopentan-Molekel im Reaktor mit wachsendem Druck ab, dieselbe Abnahme zeigt die Stoßzahl einer Molekel beim Durchlaufen des Reaktors (Tab. 6.3). Dies muß zu einer Verringerung des Umsatzes führen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ergibt sich möglicherweise dadurch, daß der Haftkoeffizient einer Neopentan-Molekel mit wachsendem Bedeckungsgrad, d.h., bei höheren Drücken, abnimmt. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß eine Reaktion stattfindet (s. Kap. 10).

Abb. 7.3 und Abb. 7.4 zeigen Verteilungen bei der Reaktortemperatur $T_R = 35^\circ \text{ C}$ bei zwei verschiedenen Drücken. Wieder ergibt sich dieselbe Druckabhängigkeit des Umsatzes wie in Abb. 7.1 und Abb. 7.2, weiterhin ergibt sich, daß mit fallender Temperatur die Zahl der höher deuterierten Produkte abnimmt. Messungen wurden bei den Temperaturen $T_R = 24^\circ \text{ C}$, 30° C , 35° C , 40° C , 64° C , 84° C , 163° C und 208° C durchgeführt.

Abb. 7.5 und Abb. 7.6 zeigen zwei Verteilungen, die gemessen wurden, nachdem der Katalysator ca. 15 Stunden lang bei $T =$

220° C mit O₂ vorbehandelt wurde. Bei einer Temperatur von T_R = 60° C überwiegt hier die Zahl der hochdeutერიerten Produkte, der undeutერიerte Anteil d₀ ist bei allen Drücken kleiner als 10 %.

7.2 Messungen am Umhüllungsreaktor

Messungen wurden durchgeführt bei Reaktortemperaturen im Bereich 50° C - 250° C. Als einziges Reaktionsprodukt wurde C[(CH₃)₂CH₂D] mit der Masse 58 gefunden. Abb. 7.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Intensität dieser Masse bei einem Druck p_Q = 2 x 10⁻⁵ Torr.

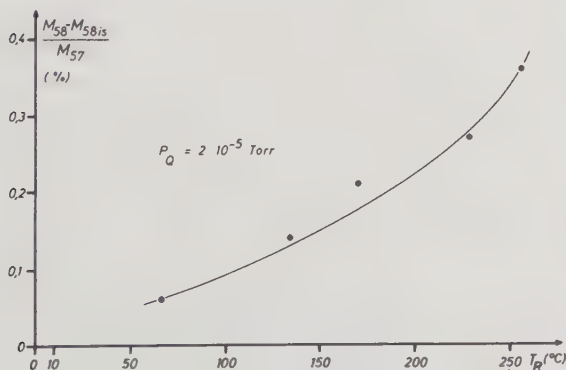


Abb. 7.7 Temperaturabhängigkeit der Intensität des einfach deuterierten Neopentan

8 Fehler und Korrekturen

8.1 Systematische Fehler

a) Kinetischer Isotopie-Effekt

Wie bereits in Kap. 2 erwähnt, hat der kinetische Isotopie-Effekt keinen Einfluß auf die Form der Verteilung der Deuterierungsprodukte, es ändert sich lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Zeitabhängigkeit des mittleren Deuterierungsgrades $\bar{D}$. Sekundäre Isotopie-Effekte werden vernachlässigt.

b) Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von der Isotopenmasse

Auch hier werden sekundäre Isotopieeffekte, die zu einer Änderung des Ionisationspotentials führen könnten, vernachlässigt. Eine weitere Massenabhängigkeit ergibt sich durch den Teilchennachschub aus der Gasphase zur Spitze ²⁸. Da es sich jedoch bei den Untersuchungen dieser Arbeit um einen relativ engen Bereich von 13 benachbarten Massen handelt, mit einer maximalen Massendifferenz von 16 %, liegt die Vermutung nahe, daß der entstehende Fehler unberücksichtigt bleiben kann.

c) Abhängigkeit der Multipliemerempfindlichkeit von Energie und Masse der auftreffenden Ionen

Die Zahl der von einem Ion im Multiplier erzeugten Sekundärelektronen hängt i.a. von der Energie und Masse des auftreffenden Ions ab. Da bei allen Messungen am Pd/SiO₂-Katalysator der Strom am Multipliaerausgang als Maß für die Intensität einer bestimmten Masse genommen wurde, erhebt sich die Frage nach dem dabei gemachten Fehler. Vergleichende Messungen am Umhüllungsreaktor, wo dieses Problem wegen der Digital-Zählweise nicht auftritt, zeigen, daß die entstehenden Fehler nicht ins Gewicht fallen. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß alle Ionen einer Versuchsreihe monoenergetisch waren sowie aus der relativ geringen Massendifferenz (s.o.) der Ionen.

8.2 Statistische Fehler

Wie schon in Kap. 4 erwähnt, treten bei der Feldionisation erhebliche statistische Schwankungen des Ionenstroms auf, die hauptsächlich auf die kleine Oberfläche des Emitters sowie auf lokale Veränderungen auf dieser Oberfläche zurückzuführen sind. Nach Beckey und Schütte)²⁹ gilt für den statistischen Fehler des Ionenstroms:

$$\Delta i \sim \sqrt{i}$$

Abschätzungen nach dieser Formel sowie Messungen von natürlichen Isotopenverhältnissen im Testgas zeigen, daß die auftretenden Schwankungen unter 5 % liegen.

Bei der Teilchenzählung wurde der statistische Fehler aus der Anzahl der Ereignisse berechnet. Es wurden jeweils ca. 10^5 Teilchen aufsummiert, so daß der Fehler im ‰-Bereich liegt.

8.3 Korrekturen

Das Fragmention $C(CH_3)_3^+$ besitzt ein natürliches Isotop der Masse 58, dessen Anteil 4,47 % beträgt. Daher muß bei allen Deuterierungsprodukten, die aus der Muttersubstanz entstehen, eine Korrektur angebracht werden. Ein weiteres natürliches Isotop mit der Masse 59 besitzt nur einen Anteil von 0,76 ‰ und kann unberücksichtigt bleiben.

Zur Korrektur wurde folgendes Verfahren angewandt:

- 1) Bestimmung der Gesamtintensität I der Massen 57-66.
- 2) Bestimmung des natürlichen Isotopenanteils $M_{58_{is}}$.
- 3) Subtraktion dieses Anteils von der gemessenen Masse 58.

Das Ergebnis $M_{58'}$ dieser Subtraktion ist noch nicht das gesuchte Deuterierungsprodukt M_{58} , denn der Isotopenanteil $M_{58_{is}}$ ist ja durch Deuterierung selbst kleiner geworden. Dieser Verlust muß am Schluß zu $M_{58'}$ addiert werden (s.u.).

- 4) Um zu berechnen, welche Korrektur an der gemessenen Masse 59 angebracht werden muß, wird der Quotient $Q_1 = \frac{M_{58'}}{I - M_{58_{is}}}$ gebildet. Q_1 gibt näherungsweise an, welcher Anteil des Muttersignals einfach deuteriert wird. Multipliziert man

Q_1 mit der Isotopenmasse $M_{58_{is}}$, so erhält man die gesuchte Korrektur für Masse 59 und damit die korrigierte Masse M_{59} .

5) Bildung des Quotienten $Q_2 = \frac{M_{59}}{I - M_{58_{is}}}$. Das Produkt $Q_2 \times M_{58_{is}}$ ist die Korrektur der Masse 60.

6) Fortführung des Verfahrens bis zur Bildung von $Q_8 = \frac{M_{65}}{I - M_{58_{is}}}$, woraus man die korrigierte Masse M_{66} erhält.

7) Addition aller Korrekturen von Masse 59 bis Masse 66 zu $M_{58'}$ ergibt die korrigierte Masse M_{58} .

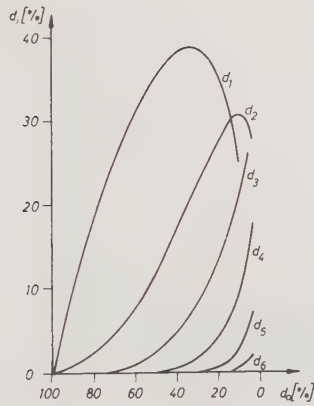


Abb. 9.1 Theoretische Binomialverteilung

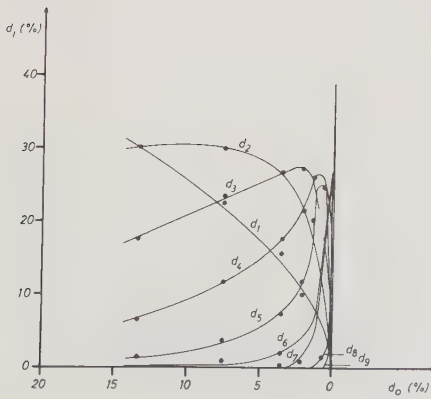


Abb. 9.2 Theoretische Binomialverteilung für hohe Umsätze

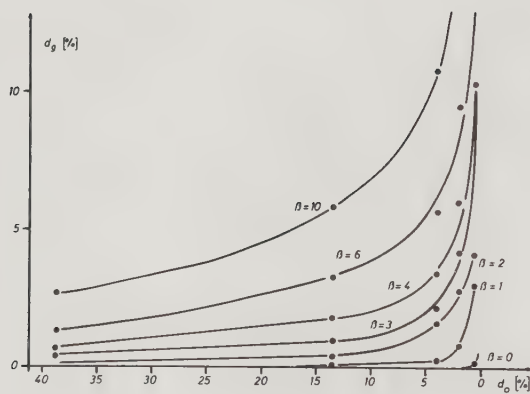


Abb. 9.3 Abhängigkeit des Deuterierungsprodukts d_g vom Parameter β

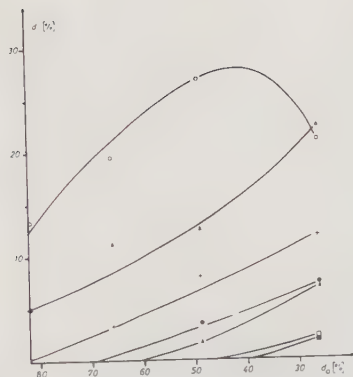


Abb. 9.4 Produktverteilung bei $T_R = 35^{\circ} \text{ C}$
 $M_{\min} = 1,2$; $M_{\max} = 2,6$

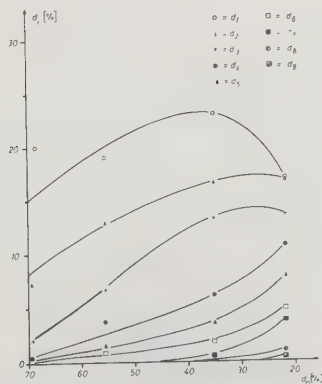


Abb. 9.5 Produktverteilung bei $T_R = 40^{\circ} \text{ C}$
 $M_{\min} = 1,4$; $M_{\max} = 3,2$

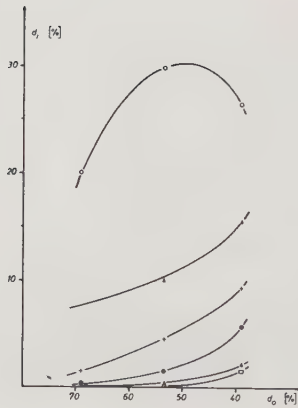


Abb. 9.6 Produktverteilung bei $T_R = 64^\circ \text{C}$
 $M_{\min} = 1,45$; $M_{\max} = 2,1$

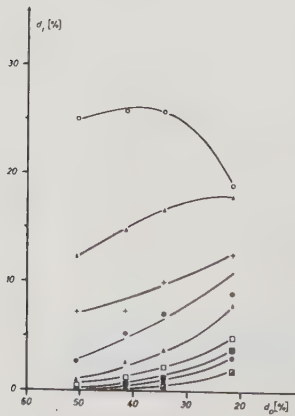


Abb. 9.7 Produktverteilung bei $T_R = 84^\circ \text{C}$
 $M_{\min} = 1,9$; $M_{\max} = 3,4$

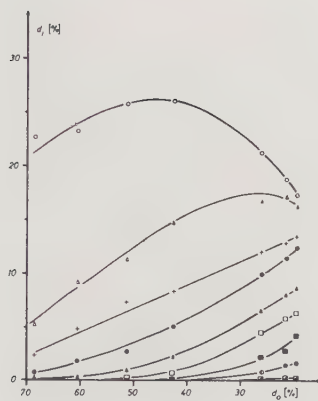


Abb. 9.8 Produktverteilung bei $T_R = 163^\circ \text{C}$
 $M_{\min} = 1,4$; $M_{\max} = 3,3$

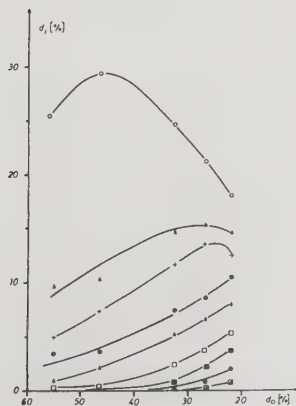


Abb. 9.9 Produktverteilung bei $T_R = 208^\circ \text{C}$
 $M_{\min} = 1,8$; $M_{\max} = 3,2$

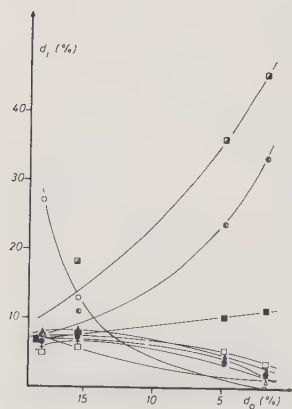


Abb. 9.10 Produktverteilung bei $T_R = 140^\circ \text{C}$
 $M_{\min} = 4,0$; $M_{\max} = 8,2$

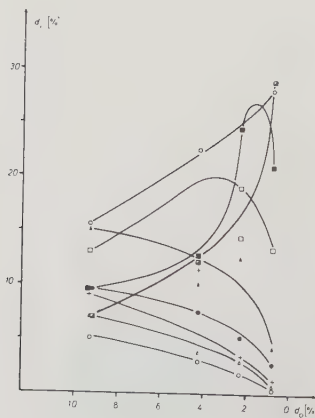


Abb. 9.11 Produktverteilung bei $T_R = 60^\circ \text{C}$. O_2 -
 Vorbehandlung $M_{\min} = 5,4$; $M_{\max} = 7,55$

9 Auswertung

9.1 Durchströmungsreaktor

9.1.1 Produktverteilungen

Abb. 9.1 zeigt eine Binomialverteilung der Deuterierungsprodukte d_i , die nach der Formel in Kap. 2.1 berechnet wurde. Als Variable wurde dabei nicht der mittlere Deuterierungsgrad $\bar{d}$ gewählt, sondern der undeuterierte Anteil d_0 . d_0 läßt sich aus $\bar{d}$ berechnen nach der Beziehung:

$$d_0 = 1 - \sum_{i=1}^N d_i = 1 - \left(\sum_{i=1}^N \binom{N}{i} \bar{d}^i (1-\bar{d})^{N-i} \right)$$

Abb. 9.2 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Binomialverteilung für hohe Umsätze.

Tab. 9.1 enthält Werte der mittleren Deuteriumzahl M dieser Verteilung in Abhängigkeit von d_0 .

d_0 [%]	100	83,5	52,5	39,0	13,5	7,5	1,4	0,6
M	1,0	1,1	1,3	1,5	2,1	2,4	4,1	4,5

Tab. 9.1 M als Funktion von d_0 für eine Binomialverteilung

Abb. 9.3 zeigt die Abhängigkeit des Deuterierungsprodukts d_2 vom Parameter $\beta = \frac{\tau_d}{\tau_s}$. Die Berechnung erfolgte nach der Formel in Kap. 2.2.

Abb. 9.4 - 9.9 zeigen gemessene Produktverteilungen bei verschiedenen Temperaturen, als Variable ist wie in Abb. 9.1 - 9.3 der undeuterierte Anteil d_0 gewählt. Die Vorbehandlung des Katalysators erfolgte durch Ausheizen im Hochvakuum und Reduzieren mit H_2 . (Kap. 6.3). Für die Temperaturen $T_R = 24^\circ C$ und $T_R = 30^\circ C$ wurden keine Verteilungen gezeichnet, da hier d_0 in Abhängigkeit vom Druck nur sehr wenig variierte, es traten bei diesen beiden Temperaturen nur die Produkte d_1 und d_2 auf. Zu jeder Verteilung ist der maximale und minimale Wert der mittleren Deuteriumzahl M angegeben. In Abb. 9.10 ist eine Produktverteilung wiedergegeben, die bei gleicher Vorbehandlung und einer Temperatur $T_R = 140^\circ C$ gemessen wurde, jedoch nicht reproduziert werden konnte.

Abb. 9.11 zeigt eine Produktverteilung, bei welcher der Katalysator mit O_2 vorbehandelt wurde (s. Abb. 7.5 und 7.6).

9.1.2 Stoßausbeute

Die Stoßausbeute ist definiert als mittlere Anzahl der Reaktionen, die ein Teilchen bei einem Stoß mit der Katalysatoroberfläche macht. Zur Berechnung dieser Größe benötigt man die Zahl der Stöße eines Teilchens beim Durchlaufen des Reaktors sowie die Zahl der dabei erfolgenden Reaktionen. In Kap. 6.4.1 wurde die Stoßzahl für $T_R = 40^\circ C$ und $p_Q = 1 \times 10^{-5}$ Torr zu $Z_{op} = 6 \times 10^9$ berechnet.

Die Anzahl der Reaktionen unter diesen Temperatur- und Druckbedingungen läßt sich aus Abb. 7.1 bestimmen. Dazu werden zunächst die einzelnen Produktanteile d_i aus der gemessenen Verteilung berechnet. Man erhält (in %):

d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7	d_8	d_9
21,7	17,7	16,9	13,9	10,8	7,9	5,0	4,0	1,1	0,5

Tab. 9.2 Deuterierungsprodukte der Messung in Abb. 7.1

Unter der Voraussetzung, daß die Deuterierung durch einen Einfach-Austauschprozeß erfolgt (s. Kap. 10), hat ein Reaktionsprodukt d_i i Reaktionsschritte durchlaufen. Aus Tab. 9.2 erhält man dann für die Gesamtzahl der Reaktionen, die 100 Teilchen durchlaufen haben.

$$Z_R = \sum_{i=1}^9 i d_i = 247$$

Daher hat jedes Teilchen beim Durchlaufen des Reaktors durchschnittlich 2,47 Reaktionen vollzogen.

Die Stoßausbeute ist deshalb

$$S \approx 4 \times 10^{-10} \frac{\text{Reaktionen}}{\text{Stoß}}$$

Bei einem Druck von $p_Q = 5 \times 10^{-5}$ Torr und $T_R = 40^\circ C$ (Abb. 8.2) - das entspricht einem undeuterten Anteil $d_0 = 69\%$ - ergibt sich für die Stoßausbeute ein geringerer Wert

$$S \approx 1,5 \times 10^{-10} \frac{\text{Reaktionen}}{\text{Stoß}}.$$

Bei der Reaktortemperatur $T_R = 208^\circ \text{C}$ ergibt sich bei einem Umsatz, der dem in Tab. 9.2 entspricht ($d_o \approx 22 \%$), eine Stoßausbeute von $S = 8 \times 10^{-10}$ Reaktionen
Stoß. Die Reaktionswahrscheinlichkeit wächst mit steigender Temperatur an. Eine Vorbehandlung des Katalysators mit O_2 (Abb. 7.5, 7.6 und 9.11) führt ebenfalls zu einem Ansteigen der Stoßausbeute (s. Kap. 10). Es ergeben sich hier Werte zwischen $S = 12 \times 10^{-10}$ und 16×10^{-10} Reaktionen.
Stoß

9.1.3 Aktivierungsenergie

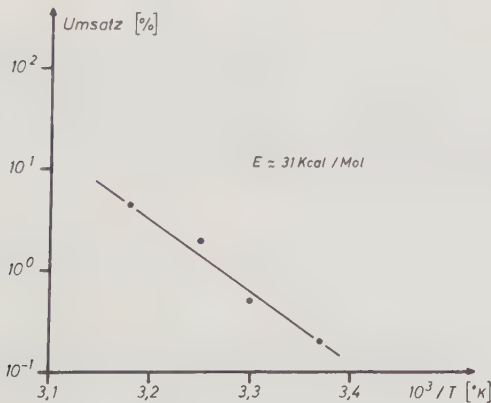


Abb. 9.12 Temperaturabhängigkeit des Umsatzes im Durchströmungsreaktor

Abb. 9.12 zeigt ein Arrhenius-Diagramm von Messungen am Pd/SiO_2 -Katalysator bei den Temperaturen $T_R = 24^\circ \text{C}$, 30°C , 35°C und 40°C . Meßpunkte von höheren Temperaturen wurden nicht eingezeichnet, da die entsprechenden Reaktionsumsätze weit unterhalb der Arrhenius-Geraden liegen. Der Grund ist darin zu suchen,

daß die eingezeichnete Arrhenius-Gerade schon bei einer Temperatur $T \approx 57^{\circ} \text{C}$ den Umsatz 100 % erreicht, alle Meßwerte bei höheren Temperaturen müssen dann zwangsläufig von der Geraden abweichen.

Alle eingezeichneten Meßpunkte wurden bei einem Druck $p_Q = 5 \times 10^{-5}$ Torr gemessen.

Als Wert für die Aktivierungsenergie ergibt sich $E = 31 \pm 1 \text{ kcal/Mol.}$ Kemball)¹⁰ findet an dem System Palladium-Neopentan den Wert $E = 33 \text{ kcal/Mol.}$

9.2 Umhüllungsreaktor

9.2.1 Stoßausbeute

In Kap. 6.4 wurde die Stoßzahl eines Teilchens beim Durchlaufen des Reaktors zu $Z = 1000$ bestimmt. Aus Abb. 7.7 ergibt sich für den maximalen Umsatz ($T_R \approx 250^{\circ} \text{C}$) der Wert $U_{\max} = 3,5 \text{ }^{\circ}/_{\infty}$. Daraus berechnet sich die maximale Stoßausbeute zu $S_{\max} = 3,5 \times 10^{-6} \frac{\text{Reaktionen}}{\text{Stoß}}$.

9.2.2 Aktivierungsenergie

Aus dem Arrhenius-Diagramm in Abb. 9.13 ergibt sich für den Umhüllungsreaktor eine Aktivierungsenergie von $E = 3,3 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol.}$

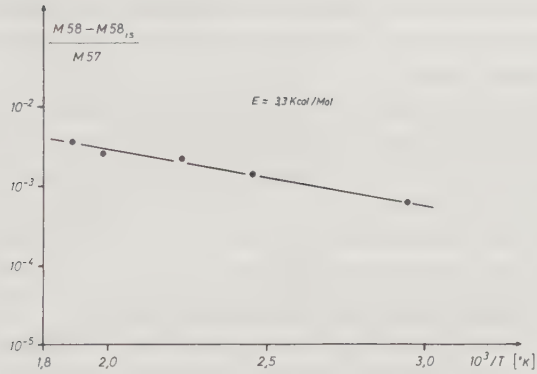


Abb. 9.13 Temperaturabhängigkeit des Umsatzes im Umhüllungsreaktor

10 Diskussion

Zunächst sollen die Meßergebnisse am Durchströmungsreaktor diskutiert werden. Dazu werden die gemessenen Verteilungen in Abb. 9.4 - 9.9 mit den berechneten Verteilungen in Abb. 9.1 - 9.3 verglichen.

Man erkennt die ähnliche Struktur der gemessenen Verteilungen und der Binomialverteilung in Abb. 9.1: Das d_1 -Produkt dominiert in allen Verteilungen, es steigt an im Bereich $d_0 = 100\% - d_0 = 40\%$ und fällt für $d_0 < 40\%$ wieder ab. Die gemessenen Maximalwerte für d_1 sind allerdings ausnahmslos kleiner als der berechnete Maximalwert $d_{1\max} = 39\%$.

Auch die nächsthöheren Deuterierungsprodukte $d_2 - d_5$ zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die berechneten Kurven in Abb. 9.1. Quantitativ ergeben sich Unterschiede in der Höhe des Kurvenverlaufs sowie darin, daß die gemessenen Maxima für d_2 und d_3 in einigen Verteilungen schon bei $d_0 \approx 25\%$ erreicht werden, während in der Rechnung diese Maxima erst bei $d_0 \approx 12\%$ bzw. $d_0 \approx 3\%$ auftreten.

Betrachtet man die hochdeuterierten Produkte $d_6 - d_9$, so erkennt man qualitativ, daß sie in allen gemessenen Verteilungen erst bei höheren Umsätzen geringfügig auftreten bzw. ganz fehlen. Ein quantitativer Vergleich mit Abb. 9.1 und Abb. 9.2 ergibt folgende Unterschiede: In Abb. 9.5 tritt das Produkt d_9 bei $d_0 \approx 25\%$ auf, in Abb. 9.7 sogar schon bei $d_0 \approx 45\%$, in Abb. 9.8 und Abb. 9.9 bei $d_0 \approx 30\%$, während nach der Rechnung in Abb. 9.2 d_9 erst bei $d_0 \approx 1\%$ auftritt. Ähnliches gilt für die Produkte d_8, d_7, d_6 . Diese Unterschiede bedeuten zweifellos eine gewisse Abweichung von der reinen Binomialverteilung. Das ergibt auch ein Vergleich von Tab. 9.1 mit den Werten von M bei den gemessenen Verteilungen. Die experimentellen Werte für M sind ausnahmslos etwas größer als diejenigen der reinen Binomialverteilung.

Zur Erklärung dieser Abweichungen gibt es mehrere Möglichkeiten:

a) Es handelt sich um einen echten Mehrfachaustauschprozeß. Dann ist $\beta = \frac{\tau_d}{\tau_s} > 0$. (Für eine reine Binomialverteilung hat β den Wert 0.) Das würde bedeuten, daß die Aufenthaltszeit τ_d einer Neopentan-Molekel an der Oberfläche vergleichbar oder größer ist als die charakteristische Zeit τ_s für die Austauschreaktion. Ein Molekül hat dann während eines Adsorptions-Desorptions-Schrittes die Möglichkeit, mehrere Austauschreaktionen durchzuführen. Dies führt zu einer Verschiebung der Reaktionsprodukte in Richtung der höher deuterierten Anteile, wie sie in gewissem Umfang in den gemessenen Verteilungen beobachtet wird.

Um abzuschätzen, welche Werte β annimmt, falls die Möglichkeit a) zutrifft, wurde in Abb. 9.3 die Verteilung der Produkte d_9 in Abhängigkeit von β berechnet. Man erkennt daraus, daß d_9 mit wachsendem β rasch anwächst bzw. schon bei kleinem Reaktionsumsatz auftritt. Führt man eine quantitative Anpassung der Kurven in Abb. 9.3 an die gemessenen Kurven durch, so ergeben sich für die einzelnen Temperaturen folgende Werte von β :

T[°C]	24	30	35	40	64	84	163	208
β	0	0	<1	1,5	<1	3	1,5	2

Tab. 10.1 $\beta = \frac{\tau_d}{\tau_s}$ als Funktion der Temperatur

Eine systematische Abhängigkeit der β -Werte von der Temperatur ist nicht zu erkennen, es herrscht aber eine gewisse Tendenz vor, daß β mit wachsender Temperatur ansteigt.

b) Die Verschiebung der Reaktionsprodukte in Richtung Mehrfachaustausch wird durch einen Diffusionsprozeß in die Poren des Pd/SiO₂-Katalysators verursacht.

Eine theoretische Behandlung derartiger Diffusionsprozesse wurde von Wei ^{11, 30} durchgeführt. Angewandt auf den Deuterium-Wasserstoff-Austausch erhält er das Ergebnis, daß bei Reaktionen, die nur unter Diffusionseinfluß stehen ($\beta=0$), die mittlere Deuteriumzahl M mit einem Faktor multipliziert wird, der den maximalen Wert $\sqrt{N}$ annimmt. Im hier vorliegenden Fall ist dieser Maximalwert 3. Das bedeutet, daß man durch Diffusion

eine Verschiebung der Produktverteilungen in Richtung auf höher deuterierte Produkte erhält.

Vergleicht man die Werte von M in Tab. 9.1 (reine Binomialverteilung) mit den gemessenen M - Werten in Abb. 9.4 - 9.9, so unterscheiden sich M - Werte, die zu demselben d_0 gehören, maximal um den Faktor 1,8.

Die gemessenen Abweichungen von der reinen Binomialverteilung können daher aufgrund dieser Theorie allein durch Diffusion verursacht sein.

Eine Deutung der beobachteten Effekte erhält man auch, wenn man annimmt, daß die Verweilzeiten der Neopentan-Molekeln im Reaktor bei einem bestimmten Druck durch Diffusionseinflüsse sehr breit gestreut sind, so daß große Schwankungen um den Mittelwert auftreten. Zerlegt man diese Verteilung in n Streifen, so haben die Moleküle eines jeden Streifens, wenn man n groß genug wählt, dieselbe Verweilzeit, sie werden daher binomial verteilte Produkte aufweisen (für $\beta=0$). Alle diese Streifen haben verschiedene Deuterierungsgrade ζ_k ($k = 1, 2, \dots, n$). Gemessen wird die Überlagerung der Produkte aller Streifen. Es soll nun gezeigt werden, daß die Überlagerung nicht mehr binomial ist.

Dazu genügt es zu zeigen, daß sich für das vollständig deuterierte Produkt d_N Abweichungen von der Binomialverteilung ergeben.

Um die Rechnung zu vereinfachen, wird die Annahme gemacht, daß die Zeitverteilung Rechtecksform hat, so daß also jeder Streifen dieselbe Teilchenzahl enthält. Falls hier Abweichungen auftreten, kann man annehmen, daß dies auch für glockenförmige oder ähnliche Verteilungen der Fall ist.

Das gemessene d_N erhält man aus

$$d_N = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n d_{N_k} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \binom{N}{N_k} \zeta_k^N (1-\zeta_k)^{N-N_k}$$

$$d_N = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \zeta_k^N$$

d_{N_k} ist das vollständig deuterierte Produkt im k-ten Streifen.

Wenn die Überlagerung binomial ist, erhält man für d_N die Beziehung:

$$d_N = \binom{N}{n} \bar{\epsilon}^N (1 - \bar{\epsilon})^{N-N} = \bar{\epsilon}^N = \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \epsilon_k \right)^N$$

$\bar{\epsilon}$ ist der mittlere Deuterierungsgrad aller Streifen.

Da in den Messungen eine Verschiebung zu höher deuterierten Produkten festgestellt wurde, ist zu zeigen, daß

$$\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \epsilon_k^N > \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \epsilon_k \right)^N$$

Für speziell gewählte Werte von n , N sowie mit der Annahme, daß ϵ_k linear mit der Verweilzeit verknüpft ist, ist diese Ungleichung erfüllt. Eine analoge Rechnung zeigt, daß das Produkt d_1 im Vergleich zur Binomialverteilung abnimmt. Wenn also die oben gemachte Annahme richtig ist, daß durch Diffusionseinflüsse eine breite Verteilung der Verweilzeiten bewirkt wird, ergibt sich daraus eine Verschiebung der Produktverteilungen in Richtung höher deuterierter Produkte.

c) Als weitere Ursache für die beobachteten Abweichungen von der Binomialverteilung können Wechselwirkungen mit Adsorbaten an der Metalloberfläche eine Rolle spielen. Da der Druck im Reaktor im Torr-Bereich liegt, hat man es nicht mit einer reinen Metalloberfläche zu tun, vielmehr ist diese stets mit Adsorbaten belegt.

Selbstverständlich können auch mehrere dieser Ursachen gleichzeitig wirken.

Eine Entscheidung zwischen diesen Fällen wird ermöglicht durch die Messungen am Umhüllungsreaktor, der eine relativ glatte Oberfläche besitzt, so daß man Diffusionsprozesse ausschließen kann.

Bei diesen Messungen wurde als einziges Reaktionsprodukt das einfach deuterierte Ion $\text{C}[(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{D}]^+$ gefunden (Abb. 7.7). Da der Druck im Reaktor nur ca. 5×10^{-5} Torr betrug, erhebt sich zunächst die Frage, ob ein Mehrfach austausch wegen Deu-

teriummangels in der Umgebung eines reagierenden Moleküls überhaupt möglich gewesen wäre. Da aber der Deuteriumüberschuß im Umhüllungsreaktor trotz der höheren Strömungsgeschwindigkeit des Deuterium noch mindestens zehnfach gewesen sein dürfte, kann man annehmen, daß in der Umgebung jeder adsorbierten Neopentan-Molekel ausreichend Deuterium zur Verfügung stand, um einen Mehrfachaustausch zu ermöglichen. Daß man keine Binomialverteilung mit höheren Deuterierungsprodukten findet, rührt daher, daß die Messung extrem in der Primärphase der Reaktion erfolgt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen beim Durchlaufen des Reaktors eine Reaktion macht, ist nach Kap. 9.2 $W_1 = 3,5 \times 10^{-3}$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit für 2 Reaktionen $W_2 = W_1^2 \approx 10^{-5}$. Die Intensität der Reaktionsprodukte d_2 ist daher ca. um den Faktor 300 kleiner als diejenige von d_1 und ist deshalb nicht mehr nachweisbar.

Dieses Ergebnis am Umhüllungsreaktor schließt den in a) betrachteten Mechanismus als Ursache für die beobachtete Verschiebung in Richtung Mehrfachaustausch aus, denn wenn β merklich von Null verschieden wäre, so hätte man auch am Umhüllungsreaktor höher deuterierte Produkte messen müssen. Die Nachweispfeindlichkeit der verwendeten Meßanordnung war hierfür ausreichend groß. Auch weitere, noch nicht abgeschlossene Experimente, bei denen statt des Pd/SiO₂-Katalysators klein geschnittenes Palladiumblech als Katalysator im Durchströmungsreaktor benutzt wird, stützen dieses Ergebnis. Als einziges Reaktionsprodukt wurde auch hier das einfach deuterierte Ion $C_4H_8D^+$ gefunden. Das am Durchströmungsreaktor gefundene scheinbare Auftreten von Mehrfachaustausch ist danach mit großer Wahrscheinlichkeit auf Diffusionseinflüsse zurückzuführen.

Diese Ergebnisse lassen folgende Schlußfolgerungen zu:

- 1) Bei allen Messungen, bei denen der Palladium-Katalysator mit H₂ vorbehandelt wurde, erfolgt der Deuterium-Wasserstoff-Austausch nach einem Einfachaustausch-Mechanismus.
- 2) Das Neopentan-Molekül ist durch eine Einpunkt-Chemisorption an die Metalloberfläche gebunden.

Aussage 2) ergibt sich unmittelbar aus den Messungen am Umhüllungsreaktor, wird jedoch auch durch die am Durchströmungsreaktor gemessenen Produktverteilungen bestätigt:

Falls eine n-Punkt-Adsorption vorläge ($n > 1$), hätte man vornehmlich Produkte zu erwarten, deren Deuteriumzahl n oder ein Vielfaches davon ist. Da eine solche Auszeichnung bestimmter Produkte in den Verteilungen nicht zu erkennen ist, liegt auch im Durchströmungsreaktor eine Einpunkt-Chemisorptionsstruktur vor. Eine weitergehende Entscheidung darüber, welcher der in Kap. 3 diskutierten Reaktionsmechanismen für Einpunktadsorption wirksam ist, ist aufgrund dieser Messungen nicht möglich.

Als nächstes sollen die beiden Produktverteilungen in Abb. 9.10 und Abb. 9.11 besprochen werden, bei denen sehr starke Abweichungen von der Binomialverteilung auftreten.

In Abb. 9.10 erfolgte die Vorbehandlung des Katalysators wie in Abb. 9.4 - Abb. 9.9 mit H_2 . Wollte man die hier auftretenden Abweichungen von der Binomialverteilung allein auf Desorptionseinflüsse zurückführen, so hätte man für β einen Wert > 10 anzunehmen. Da diese Messung nicht reproduziert werden konnte, ist eine Deutung sehr problematisch, es ist jedoch zu vermuten, daß auch hier Diffusionseinflüsse eine wichtige Rolle spielen.

In Abb. 9.11 wurde der Katalysator mit O_2 vorbehandelt (s. Kap. 7). Ohne Berücksichtigung der Diffusion ergibt sich für β ein Wert von ca. 10. Neben den bereits besprochenen Gründen für das Auftreten nichtbinomialer Verteilungen besteht hier zusätzlich die Möglichkeit, daß durch die O_2 -Behandlung Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche beseitigt wurden und dadurch eine Änderung des katalytischen Verhaltens eingetreten ist. Daraus resultiert dann auch die gefundene Erhöhung der Stoßausbeute (Kap. 9).

Die große Abweichung der Aktivierungsenergien im Durchströmungsreaktor und Umhüllungsreaktor läßt sich nach Block und Vogl ³¹ erklären, wenn man die Annahme macht, daß man es im Durchströmungsreaktor mit einer Reaktion nullter Ordnung zu tun hat, im Umhüllungsreaktor dagegen eine Reaktion erster Ordnung vorliegt.

Nach Kap. 9 nimmt die Stoßausbeute im Durchströmungsreaktor bei Zunahme des Drucks von 1×10^{-5} Torr bis 5×10^{-5} Torr ca. um den Faktor 2,5 ab. Nach Abb. 6.1 nimmt dabei die Verweilzeit im Reaktor etwa um denselben Faktor ab. Da nach Kap. 6.4 die Stoßzahl pro Sekunde einer Molekel druckunabhängig ist, folgt daraus, daß bei gleichen Reaktionszeiten der Umsatz im Durchströmungsreaktor druckunabhängig ist. Im Umhüllungsreaktor wurde die Druckabhängigkeit des Umsatzes nicht gemessen, wenn man jedoch voraussetzt, daß bei einem Druck von 10^{-4} Torr nur ein geringer Teil der aktiven Zentren des Katalysators besetzt ist, so ist zu erwarten, daß bei Erhöhung des Drucks der Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche zunimmt, was eine Erhöhung des Umsatzes bewirkt. Es soll hier davon ausgegangen werden, daß es sich in diesem Druckbereich um eine Reaktion erster Ordnung handelt.

Bei nicht vollständiger Belegung θ der Oberfläche hängt die Reaktionsgeschwindigkeit v vom Adsorptionskoeffizienten b ab:

$$v = k \cdot \theta = k \frac{pb}{1+pb}$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

p = Partialdruck des Reaktanden

Die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten b wird durch die Adsorptionswärme λ bestimmt:

$$\frac{d \ln b}{d(1/T)} = \frac{+\lambda}{R}$$

Im Grenzfall erster Ordnung ist $bp \ll 1$. Dann geht die Adsorptionswärme λ in folgender Weise in die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit v ein [Hinshelwood)³² und Schwab)³³]:

$$\frac{d \ln v}{d(1/T)} = \frac{d \ln k}{d(1/T)} - \frac{d \ln b}{d(1/T)} = -\frac{q_s}{R} = \frac{q_w + \lambda}{R}$$

q_s = scheinbare Aktivierungsenergie = gemessene Aktivierungsenergie

q_w = wahre Aktivierungsenergie

Da die Chemisorption exotherm ist, ist λ negativ, man mißt in diesem Fall die Differenz $q_s = q_w + \lambda$ von Aktivierungsenergie und Adsorptionswärme.

Im Falle des Durchströmungsreaktors ist die Oberfläche mit

Reaktanden gesättigt, deren Dichte ist daher unabhängig von der Temperatur und man mißt die wahre Aktivierungsenergie. Die Differenz der beiden gemessenen Aktivierungsenergien würde für die Adsorptionswärme des Neopentan an Palladium den Wert = 28 kcal/Mol ergeben.

Die unterschiedlichen Werte von 10^{-6} und 10^{-10} für die Stoßausbeuten im Umhüllungsreaktor und Durchströmungsreaktor sind wahrscheinlich ebenfalls auf die verschiedenen Bedeckungsgrade der beiden Katalysatoroberflächen zurückzuführen. Bei einer gesättigten Oberfläche können ankommende Reaktanden nur dann eine Reaktion durchführen, wenn sie zufällig auf eine durch Desorption frei gewordene Stelle treffen. Wenn die Zahl der auftreffenden Teilchen wesentlich größer ist als die Desorptionsrate, erhält man eine kleine Stoßausbeute. Ist dagegen die Oberfläche ungesättigt, so ist die Wahrscheinlichkeit für ein Molekül, eine freie Stelle zu finden, sehr viel größer, damit erhöht sich auch die Stoßausbeute. In beiden Fällen ist vorausgesetzt, daß genügend Deuterium als Reaktionspartner zur Verfügung steht.

11 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Deuterium-Wasserstoff-Austausch am Neopentan mit verschiedenen Palladium-Katalysatoren untersucht. Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob es sich bei der katalytischen Reaktion um einen Einfach- oder Mehrfachaus-tauschprozeß handelt sowie, ob eine Einpunkt- oder Mehrpunkt-adsorption vorliegt. Es wurden 3 verschiedene katalytische Reaktoren verwandt: eine Palladium-Feldionen-Spitze, ein zy-linderförmiger Umhüllungsreaktor aus Palladiumblech sowie ein Durchströmungsreaktor mit einem auf einen SiO_2 -Träger aufge-brachten Palladium-Katalysator. An der Feldionen-Spitze erga-ben sich keine meßbaren Umsätze. Am Umhüllungsreaktor wurde im gesamten Temperaturbereich von 25°C - 250°C als einziges Reaktionsprodukt einfach deuteriertes Neopentan mit einem maximalen Umsatz von 0,35 % gefunden. Am Durchströmungsreak-tor traten alle Deuterierungsprodukte bis hin zum vollständi-gen Austausch auf. Die Umsätze ließen sich hier durch Varia-tion von Druck und Temperatur von wenigen % bis nahezu 100 % einstellen. Eine Analyse der Produktverteilungen am Durchströ-mungsreaktor ergab Abweichungen von der für einen Einfachaus-tauschprozeß zu erwartenden Binomialverteilung. Durch einen Vergleich mit den Ergebnissen am Umhüllungsreaktor gelangt man zu dem Schluß, daß diese Abweichungen durch Diffusionspro- zesse in den Poren des Pd/SiO_2 -Katalysators bedingt sind, was sich auch aus der Kinetik ableiten läßt. Daraus ergibt sich, daß es sich bei den untersuchten Reaktionen im gesamten Tempe-raturbereich von 25°C - 250°C um Einfachaustauschprozesse handelt. Weiterhin lassen die Meßergebnisse den Schluß zu, daß die reagierenden Neopentanmoleküle durch Einpunkt-Chemisorp-tion an die Metalloberfläche gebunden sind. Für die Aktivie-rungsenergie wurde am Umhüllungsreaktor der Wert 3,3 kcal/Mol gefunden, am Durchströmungsreaktor der Wert 31 kcal/Mol. Diese Unterschiede lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß es sich aufgrund der verschiedenen Druckbereiche um Reaktionen ver-schiedener Ordnung handelt. Die Stoßausbeute am Umhüllungsreak-tor ergab einen Wert der Größenordnung 10^{-6} , am Durchströmungs-reaktor 10^{-10} . Unterschiedliche Bedeckungsgrade der Katalysator-oberflächen in den beiden Reaktoren machen dieses Ergebnis ver-ständlich.

12 Literaturverzeichnis

-)¹ Morikawa, K., Benedict, W.S., and Taylor, H.S.,
J. Am. Chem. Soc. 58, 1445 (1936)
-)² Morikawa, K., Benedict, W.S., and Taylor, H.S.,
J. Am. Chem. Soc. 58, 1795 (1936)
-)³ Morikawa, K., Trenner, N.R., and Taylor, H.S.,
J. Am. Chem. Soc. 59, 1103 (1937)
-)⁴ Farkas, A., and Farkas, L., Trans. Faraday Soc. 35,
917 (1939)
-)⁵ Farkas, A., Trans. Faraday Soc. 36, 522 (1940)
-)⁶ Kemball, C., Proc. Roy. Soc. A 207, 539 (1951)
-)⁷ Thompson, S.O., Turkevich, J., and Irsa, A.P.,
J. Am. Chem. Soc. 73, 5213 (1951)
-)⁸ Kemball, C., Proc. Roy. Soc. A 217, 376 (1953)
-)⁹ Anderson, J.R., and Kemball, C.,
Proc. Roy. Soc. A 223, 361 (1954)
-)¹⁰ Kemball, C., Trans. Faraday Soc. 50, 1344 (1954)
-)¹¹ Dwyer, F.G., Eagleton, L.C., Wei, J., and Zahner, J.C.,
Proc. Roy. Soc. A 302, 253 (1968)
-)¹² Bolder, H., Dallinga, G., and Kloosterziel, H.,
J. of Catalysis 3, 312 (1964)
-)¹³ Kemball, C., Adv. Catalysis 9, 223 (1959)
-)¹⁴ Parravano, G., Hammel, E.F., and Taylor, H.S.,
J. Am. Chem. Soc. 70, 2269 (1948)
-)¹⁵ Wright, M.M., and Taylor, H.S.,
Can. J. Research B 27, 303 (1949)
-)¹⁶ Turkevich, J., Bonner, F., Schissler, D., and Irsa, A.P.,
Discussions Faraday Soc. 8, 352 (1950)
-)¹⁷ Field, F.H., and Franklin, J.L., "Electron Impact
Phenomena" p. 214 Academic Press, New York, (1957)

-)¹⁸ Kirchner, F., Naturwiss. 41, 136 (1954)
-)¹⁹ Müller, E.W., and Bahadur, K.H., Phys. Rev., 102, 624 (1955)
-)²⁰ Inghram, M.G., and Gomer, R., Z. Naturforsch., 10 a, 863 (1955)
-)²¹ Müller, E.W., Adv. Electronics Electron Phys., 13, 83 (1960)
-)²² Gomer, R., "Field emission and field ionisation", Harvard Univ. Press (1961)
-)²³ Saure, H., Dissertation, Technische Universität Berlin (1969)
-)²⁴ Dushman, S., "Scientific Foundations of Vacuum Technique" John Wiley, New York (1966)
-)²⁵ Metzinger, H.G. und Beckey, H.D., Z. Phys. Chem. (Frankfurt M.), 52, 27 (1967)
-)²⁶ Block, J., Adv. in Mass Spectrometrie, 4, 791 (1968)
-)²⁷ Beckey, H.D. und Knöppel, H., Z. Naturforschg., 21 a, 1920 (1966)
-)²⁸ Metzinger, H.G. und Beckey, H.D., Z. Naturforschg., 22 a, 1029 (1967)
-)²⁹ Beckey, H.D. und Schütte, D., Z. Instr., 68, 302 (1960)
-)³⁰ Wei, J., J. of Catalysis, 1, 526 (1962)
-)³¹ Block, J. und Vogl, J., Z. Elektrochemie, 63, 3. (1959)
-)³² Hinshelwood, C.N., "Reaktionskinetik gasförmiger Stoffe", Leipzig, Deutsch von Pietsch und Wilke (1928)
-)³³ Schwab, G.-M., "Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik", Berlin (1931)

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem durchgeführt. Herrn Prof. Dr. J. Block danke ich für die Themenstellung und Betreuung der Arbeit sowie für zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Herrn G. Luhmann danke ich für seine Mithilfe bei den Messungen, Herrn H. Spitzer bin ich zu Dank verpflichtet für die Anfertigung einer elektronischen Schaltung zur Messung am Vielkanalanalysator.

